

**TESIS DE CARRERA DE DOCTORADO EN  
CIENCIAS DE LA INGENIERÍA**

Elaboración, caracterización e hidruración  
de materiales para electrodos negativos de baterías

*Diego J. Cuscueta*

**Dra. Ada A. Ghilarducci**

Director

**Dr. Horacio R. Salva**

Co-Director

**Ing. Diego J. Cuscueta**

Doctorando

2010

San Carlos de Bariloche

Argentina

A mis padres, que siempre me apoyaron en mis decisiones.

A Cintia, que me acompaña en la vida.

A quién me brindó la felicidad de ser papá, Aylin.

## Agradecimientos

A la Dra. Ada A. Ghilarducci y al Dr. Horacio R. Salva, por la enseñanza brindada en estos años, tanto en el ámbito profesional como humano.

Al Dr. Hernán A. Peretti, por saber transmitir sabiamente su experiencia en metalurgia, su apoyo en las traducciones de los trabajos y la revisión de esta tesis.

A Andrés Talagañis, Dr. Fabricio Ruiz y Maximiliano Melnichuk, por los gratos momentos compartidos, laborales y de ocio.

A Horacio Mendieta, Enzo Sauro, Federico Rogé y Eduardo Taglialabore, por su apoyo en los desarrollos electrónicos.

Al Dr. Marcelo Esquivel, por su enseñanza en el uso de la caja de guantes. Al Dr. Carlos Gonzalez Óliver, por su ayuda con la preparación de sinterizados de Ni utilizando PVA como binder. Al “Piti” Barbero y a Pablo Gonzalez, por el níquelado de la base de los prototipos. A Daniel Serrano, por la limpieza del carbón activado. A Hugo Corso, por saber transmitir su experiencia en los experimentos químicos. Al recordado “Charly” Ayala, por su ayuda en la preparación de las aleaciones y uso del horno de inducción.

A Daniela Becker, por la colaboración con los electrodos positivos. A Beatriz Castro y Rubén Milocco, por el trabajo realizado en colaboración. A Arnaldo Visintin, por estar siempre atento al trabajo en equipo.

A los técnicos del taller de materiales y electromecánica, por la construcción de matrices y las piezas de los prototipos de batería. A “Cacho” Cotaro, Ernesto Scerbo, Carolina Ayala y “Chicha” Pérez Fornells por su apoyo con las fotos SEM, microanálisis EDS y XRD. A “Quique” Aburto, por los trabajos con vidrios.

A Marcela Margutti, Gonzalo Gutierrez y Rafael Romano, por las gestiones institucionales.

A los jurados de la tesis, por el tiempo dedicado a la evaluación.

Al Instituto Balseiro y Secretaría de Ciencia, Técnica y Postgrado (SecTyP), Universidad Nacional de Cuyo, al Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica, a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), por todo el apoyo institucional y financiero de la beca y proyectos de investigación.

A mis padres, Horacio y Ada, por el apoyo incondicional que siempre me han brindado en todo lo que emprendí.

A mi señora, Cintia Ravasi, y mi hija, Aylin, por el amor que a diario me regalan.

Y a todos los que de alguna manera me ayudaron y formaron parte de estos años de doctorado.

## Índice

<b>Agradecimientos.....</b>	<b>iii</b>
<b>Resumen.....</b>	<b>vii</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>ix</b>
<b>Capítulo 1. Introducción .....</b>	<b>1</b>
1.1 Celdas y baterías	1
1.1.1 Clasificación	1
1.1.2 Operación	2
1.1.3 Tipos y comparación	2
1.2 Baterías de Ni-MH	4
1.2.1 Características generales	4
1.2.2 Reacciones químicas	5
1.2.2.1 Sobrecarga	6
1.2.2.2 Sobredescarga	7
1.2.3 Potencial y capacidad de celda	8
1.2.4 Aleaciones del electrodo negativo	9
1.3 Objetivos generales y organización	13
<b>Capítulo 2. Materiales y métodos.....</b>	<b>15</b>
2.1 Preparación de las aleaciones	15
2.1.1 Horno de arco	15
2.1.2 Horno de inducción	16
2.1.3 Molienda mecánica	16
2.2 Técnicas de caracterización	17
2.2.1 Microscopía electrónica de barrido	17
2.2.1.1 Electrones secundarios	18
2.2.1.2 Los electrones retrodispersados	18
2.2.1.3 Rayos X característicos	18
2.2.1.4 Equipamiento	20
2.2.2 Difracción de rayos X	20
2.2.2.1 Equipamiento	21
2.2.3 Caracterización electroquímica	21
2.2.3.1 Celda de laboratorio	21
2.2.3.2 Ciclado de carga-descarga	22
2.2.3.3 Capacidad en función de tasa de descarga	23
2.2.3.4 Equipamiento	24
2.2.4 Espectroscopía mecánica	24
<b>Capítulo 3. Aleaciones base LaNi<sub>5</sub> .....</b>	<b>28</b>
3.1 Caracterización de la aleación LaNi <sub>4,7</sub> Al <sub>0,3</sub>	28
3.1.1 Introducción	28
3.1.2 Materiales y métodos	29
3.1.3 Caracterización metalográfica y cristalográfica.	30
3.1.3.1 Estudio metalográfico	30
3.1.3.2 Determinación de la inter-difusión Cu-Ni	34
3.1.3.3 Análisis cristalográfico	35
3.1.4 Caracterización electroquímica	35

3.1.5	Mediciones de fricción interna	36
3.1.6	Conclusiones	38
3.2	Estudio de aleación con reducido contenido de Co	39
3.2.1	Introducción	39
3.2.2	Procedimiento experimental	39
3.2.3	Caracterización metalográfica - cristalográfica	40
3.2.4	Caracterización electroquímica	43
3.2.5	Conclusiones	45
3.3	Estudio de la sustitución parcial de La por Mg en la aleación $\text{LaNi}_{3,8}\text{Co}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Al}_{0,4}$	46
3.3.1	Introducción	46
3.3.2	Materiales y métodos	46
3.3.3	Caracterización cristalográfica	47
3.3.4	Caracterización SEM y EDS	48
3.3.5	Caracterización electroquímica	49
3.3.6	Conclusiones	52
<b>Capítulo 4. Estudio de carbón activado como almacenador electroquímico de energía .....</b>		<b>53</b>
4.1	Introducción	53
4.1.1	Capacitores y supercapacitores	53
4.1.2	Pseudo-capacitancia	56
4.1.3	Desempeño del capacitor y determinación de los valores de capacitancia	57
4.1.4	Carbones activados como electrodos	58
4.2	Trabajo experimental	60
4.2.1	Introducción	60
4.2.2	Análisis superficial	60
4.2.3	Caracterización metalúrgica. Análisis mediante SEM	63
4.2.4	Caracterización electroquímica	64
4.3	Conclusiones	71
<b>Capítulo 5. Prototipo de batería de Ni-MH.....</b>		<b>72</b>
5.1	Introducción	72
5.2	Primer prototipo	72
5.2.1	Materiales y métodos de caracterización	72
5.2.2	Caracterización electroquímica y estructural	74
5.2.3	Conclusiones	75
5.3	Segundo prototipo	76
5.3.1	Diseño y construcción	76
5.3.2	Materiales y métodos	76
5.3.2.1	Fabricación y caracterización de la aleación $\text{LaNi}_4\text{Co}_{0,31}\text{Mn}_{0,31}\text{Al}_{0,42}$	77
5.3.2.2	Preparación de los electrodos	79
5.3.3	Caracterización electroquímica y estructural	80
5.3.4	Conclusiones	82
5.4	Tercer prototipo	82
5.4.1	Diseño y construcción	83
5.4.2	Materiales y métodos	83
5.4.3	Caracterización electroquímica y estructural	84
5.4.4	Conclusiones	88

5.5 Conclusiones	88
<b>Capítulo 6. Aplicaciones en prototipos de batería.....</b>	<b>89</b>
6.1 Separador eléctrico de electrodos	89
6.1.1 Introducción	89
6.1.2 Materiales y sus características	89
6.1.3 Caracterización electroquímica	91
6.1.4 Conclusiones	93
6.2 Efecto de la presión de compactado de electrodos	94
6.2.1 Introducción	94
6.2.2 Materiales y métodos	94
6.2.3 Caracterización electroquímica	95
6.2.4 Conclusiones	98
6.3 Optimización del método de carga analizando la presión de gases en el interior de la celda.	98
6.3.1 Introducción	98
6.3.2 Materiales y métodos	99
6.3.3 Caracterización electroquímica	99
6.3.4 Conclusiones	105
<b>Capítulo 7. Diseño y construcción de galvanostato.....</b>	<b>106</b>
7.1 Introducción	106
7.2 Descripción del diseño	107
7.2.1 Fuentes de corriente	109
7.2.2 Medición de potencial y corriente	109
7.2.3 Fuente de alimentación	112
7.3 Interfaz con el usuario. Software de la PC.	113
7.3.1 Protocolo de comunicación entre el equipo y la PC.	116
7.4 Pruebas y resultados	117
7.5 Conclusiones	121
<b>Capítulo 8. Conclusiones.....</b>	<b>123</b>
8.1 Conclusiones generales	123
8.2 Trabajos a futuro	124
<b>Apéndice A. Carbón Activado.....</b>	<b>126</b>
<b>Apéndice B. Hoja de datos de baterías comerciales.....</b>	<b>129</b>
<b>Apéndice C. Nomenclatura.....</b>	<b>131</b>
<b>Referencias .....</b>	<b>133</b>
<b>Publicaciones y presentaciones en congresos .....</b>	<b>140</b>

## Resumen

Las baterías de Ni-MH permiten acumular y liberar energía eléctrica mediante una reacción electroquímica donde los materiales activos que intervienen son el hidróxido de Níquel en el electrodo positivo, el cual está ampliamente estudiado, y una aleación metálica capaz de almacenar hidrógeno en forma de hidruro en el electrodo negativo.

En esta tesis doctoral se planteó como objetivos generales estudiar nuevas aleaciones absorbedoras de hidrógeno y construir los dispositivos (prototipos de batería de Ni-MH) y equipos (galvanostato) que permitan llevar a cabo los estudios necesarios, tanto en la investigación sobre los electrodos como en el desarrollo industrial de baterías.

Para eso, primero se propuso aprender diversas técnicas que permitan fabricar y caracterizar un material y correlacionar sus resultados. Se estudió un compuesto obtenido luego de sinterizar la mezcla de polvos de la aleación  $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$  y Cu, utilizados como material activo y ligante mecánico respectivamente. Los resultados mostraron que el desempeño electroquímico fue afectado debido al prolongado tratamiento térmico, el cual provocó cambios en la composición de la aleación debido a la interdifusión de Ni y Cu. Los resultados obtenidos por la técnica de espectroscopía mecánica permitieron comprobar la fragmentación de las partículas que se produce durante la hidruración electroquímica. Además se pudo apreciar el arrastre de dislocaciones con hidruros segregados en sus núcleos y la precipitación y disolución de hidruros.

Posteriormente se fabricó en forma satisfactoria y se estudió la aleación  $\text{LmNi}_4\text{Co}_{0,31}\text{Mn}_{0,31}\text{Al}_{0,42}$  (Lm = Mischmetal rico en La). Esta aleación es interesante por su reducido contenido de Co, elemento que ha demostrado mejorar notablemente el desempeño electroquímico, pero que presenta una notable incidencia en el costo de la batería. Durante el estudio de la aleación también se optimizó el tamaño inicial de partícula para la preparación de los electrodos. Los resultados de la caracterización electroquímica mostraron que la aleación estudiada presenta una capacidad de descarga superior a una típica aleación comercial, con la ventaja de su reducido contenido de Co, por lo que presenta atractivas perspectivas para ser utilizada en electrodos comerciales.

También se estudió la influencia del Mg en la aleación  $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_{3,8}\text{Co}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Al}_{0,4}$  ( $0 < x < 0,2$ ), la cual también presenta reducido contenido de Co. El objetivo fue analizar si la sustitución de La por Mg mejoraba el desempeño electroquímico de la aleación. El agregado de Mg, a aleaciones madre previamente fabricadas, se realizó mediante la técnica de aleado por molienda mecánica. Este proceso originó un reducido tamaño inicial de partícula que determinó un buen comportamiento electroquímico en estabilidad cíclica y en "rate capability", pero con una reducida capacidad de descarga.

Además, con el objetivo de probar diferentes materiales como almacenadores electroquímicos de energía, se analizaron electrodos fabricados con carbón activado, el cual se destaca por su elevada área superficial, conocido proceso de fabricación y reducido costo. Se determinaron las características superficiales mediante la obtención del área superficial y la distribución del tamaño de los poros. Se realizó la caracterización electroquímica de diversos electrodos y se determinaron posibles aplicaciones y usos del carbón activado como almacenador de energía.

Con el objetivo de analizar en forma controlada algunas variables propias de un desarrollo comercial, se fabricaron prototipos de batería de Ni-MH. Se estudiaron y

caracterizaron 3 diseños, explicando las dificultades y errores que surgieron y la forma en que se resolvieron. Se presenta un dispositivo final que tiene la posibilidad de extender el estudio a variables que no se pueden considerar en una celda de laboratorio.

Posteriormente se muestran resultados de pruebas realizadas en los prototipos desarrollados. Con la finalidad de determinar el desempeño como separador eléctrico de una batería de Ni-MH, se estudiaron materiales de fibra de vidrio, contruidos con distintas estructuras y tipos de vidrios. También se presentan los resultados de como afecta al desempeño electroquímico de una batería, la presión con que es compactado el sistema electrodos y separador. Se utilizan masas de diferente peso para regular con precisión la compactación entre electrodos. Además se caracterizó la presión interna de gases producidos en el prototipo durante sobrecargas, y se determinan condiciones de uso que optimizan el desempeño, manteniendo la seguridad del usuario.

Por último y como parte de una necesidad en el laboratorio, pero también con posibles aplicaciones comerciales o didácticas, se desarrolla el diseño completo y la construcción de un galvanostato, equipo utilizado para estudiar el desempeño de baterías. El mismo es totalmente configurable mediante un software de PC, presenta 4 canales independientes de trabajo, 4 rangos de corriente (0,3 – 3A) y un amplio rango de lectura de potencial (-10 a 10 V). Se describen en forma detallada las especificaciones técnicas.

Palabras clave: Ni-MH, aleaciones de electrodo negativo, carbón activado, prototipo de batería, galvanostato, presión de gases.



## Abstract

The Ni-MH batteries are capable of storing and releasing energy by means of an electrochemical reaction taking place between a positive Nickel hydroxide electrode, which has been already widely studied, and a hydrogen storage alloy in the negative electrode.

The general aim of this doctoral thesis work was the search and study of new hydrogen storage alloys and the construction of devices (Ni-MH battery prototypes) and equipments (galvanostat) that allows carry out the necessary studies, both in research of electrodes as in the industrial development of batteries.

For this, it was first proposed to learn various techniques to fabricate and characterize a material and the correlation of their results. A compound obtained from the powder mixture sintering of the  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  alloy and Cu, as active material and mechanical binder respectively, was studied. The results showed that the electrochemical performance was affected due to prolonged heating, which caused changes in the composition of the alloy due to interdiffusion of Ni and Cu. The results of mechanical spectroscopy technique let show the fragmentation of the particles produced during the electrochemical hydriding. Results also show the dragging of dislocations with hydrides segregated in their nuclei, and precipitation and dissolution of hydrides.

The  $\text{LmNi}_4\text{Co}_{0.31}\text{Mn}_{0.31}\text{Al}_{0.42}$  alloy (Lm = La rich Mischmetal) was satisfactorily fabricated and studied. The attraction of this alloy is the low-Co content, an element that had demonstrated the significantly improvement of the electrochemical performance but has a significant impact on the cost of the battery. During the study of the alloy, the initial particle size for the preparation of the electrodes was also optimized. The electrochemical characterization showed that the studied alloy has a higher discharge capacity than a typical commercial one, with the advantage of low-Co content, thus offering attractive prospects for its use in commercial electrodes.

The Mg influence in the  $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_{3.8}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.4}$  ( $0 < x < 0.2$ ) alloy, which has also low-Co content, was studied. The aim was to analyze whether the substitution of La by Mg improves electrochemical performance of the alloy. The Mg addition over master alloys previously prepared was made by the mechanical alloying technique. This process produced a reduced initial particle size of the alloy, resulting in a good behavior in cyclic stability and high-rate capability, but a reduced discharge capacity.

Furthermore, with the aim of testing different materials for electrochemical storage of energy, the use of negative electrodes prepared with activated carbon was examined, which is notable for its high surface area, known manufacturing process and reduced cost. Surface characteristics of carbon were determined by means of surface area and pore size distribution measurements. The electrochemical characterization of different electrodes was performed, and the possible applications and uses of activated carbon as energy storage were determined.

Ni-MH battery prototypes were fabricated in order to analyze, in a controlled way, some variables of a commercial development. Three designs were studied and characterized, explaining the difficulties and errors found and how they were resolved. A final prototype with the possibility of extending the study to variables that cannot be considered in a laboratory cell is presented.

Then, tests results obtained from the developed battery prototype are shown. Some fiber glass materials, with different structures and glass types were studied in order to determine its performance acting as electrical separator of electrodes in a Ni-MH battery. The prototype was also used to analyze how is affected the electrochemical performance of a battery due to the mechanical pressure used to assemble the system formed by the electrodes and the separator. The pressure was regulated in a precise way by means of masses of different weight attached to the device. Moreover, the inner pressure of gases produced during overcharge was characterized and use rules were determined for optimize performance while maintaining user safety.

Finally, the complete design and construction of a galvanostat was developed as a part of the laboratory requirements, but also with potential commercial and educational applications. The galvanostat is one of the main equipments used to study the performance of batteries. It is fully configurable by a PC software, presents 4 independent work channels, 4 current ranges (0.3 – 3 A) and a wide potential range (-10 to 10 V). The technical specifications are described in detail.

Keywords: Ni-MH, negative electrode alloy, activated carbon, battery prototype, galvanostat, inner pressure.

# Capítulo 1. Introducción

## 1.1 Celdas y baterías

Una celda o batería es un dispositivo que convierte la energía química en energía eléctrica por medio de reacciones electroquímicas de oxidación-reducción (redox). En un sistema recargable, el dispositivo es posteriormente cargado, pudiendo repetir este proceso un determinado número de veces. Este tipo de reacciones involucran la transferencia de electrones desde un material a otro a través de un circuito eléctrico. Como una batería convierte electroquímicamente energía química en energía eléctrica, la eficiencia no está limitada por el ciclo de Carnot, (segunda ley de la termodinámica), por lo que se pueden obtener eficiencias mucho mayores.

Mientras que generalmente se usa el término batería, la unidad básica electroquímica a la cual se refiere es la celda. Una batería consiste de una o más celdas, conectadas en serie y/o paralelo, dependiendo del voltaje y capacidad requeridos.

Los principales componentes de una celda son:

- El ánodo o electrodo negativo, el cual entrega electrones al circuito externo y se oxida durante la reacción electroquímica.
- El cátodo o electrodo positivo es el que acepta electrones del circuito externo y se reduce durante las reacciones electroquímicas.
- El electrolito que provee el medio para la transferencia de carga (como iones) dentro de la celda, entre el ánodo y el cátodo. El electrolito es típicamente un líquido con sales disueltas para generar conductividad iónica.

En sistemas prácticos, el ánodo se selecciona teniendo en cuenta las siguientes propiedades:

- eficiencia como agente reductor
- elevada capacidad coulombica (Ah/g)
- buena conductividad
- estabilidad
- fácil fabricación
- bajo costo

### 1.1.1 Clasificación

Las baterías electroquímicas se identifican como primarias (no recargables) o secundarias (recargables), en función de su capacidad de recarga eléctrica.

Después de la descarga, estas baterías se pueden recargar eléctricamente a su condición

original haciendo pasar corriente en la dirección opuesta a la de descarga. Son dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica y son conocidos también como “pilas de almacenamiento” o “acumuladores”.

### 1.1.2 Operación

Durante la operación típica de descarga de una celda, los electrones fluyen a través de una carga externa desde el ánodo, el cual se oxida, hacia el cátodo, el cual se reduce. El circuito eléctrico se completa en el electrolito, por el flujo de aniones (iones negativos) hacia el ánodo y cationes (iones positivos) hacia el cátodo. Este proceso se ilustra en la Figura 1.1.

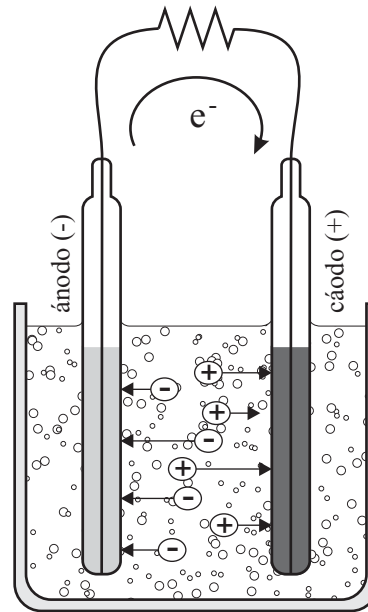


Figura 1.1. Esquema de una celda eléctrica en descarga.

Durante la carga de la batería, el flujo de la corriente se invierte y la oxidación tiene lugar en el electrodo positivo y la reducción en el electrodo negativo. Entonces, en la operación de carga de una celda, el electrodo positivo es el ánodo y el negativo el cátodo.

### 1.1.3 Tipos y comparación

A continuación se describen los tipos más conocidos de baterías y sus principios activos [1].

- **Batería de plomo:** está constituida por dos electrodos de plomo, de manera que cuando el aparato está descargado, se encuentra en forma de sulfato de plomo (II) ( $\text{PbSO}_4$ ) incrustado en una matriz de plomo metálico ( $\text{Pb}$ ); el electrolito es una disolución de ácido sulfúrico. Este tipo de acumulador se sigue usando aún en los automóviles.
- **Batería alcalina:** también denominada de ferroníquel, sus electrodos son láminas de acero en forma de rejilla con panales rellenos de óxido níqueloso ( $\text{NiO}$ ), que constituyen el electrodo positivo, y de óxido ferroso ( $\text{FeO}$ ), el negativo, estando formado el electrolito por una disolución de hidróxido de potasio ( $\text{KOH}$ ). Durante la carga se produce un proceso de oxidación anódica y otro de reducción catódica, transformándose el óxido níqueloso en níquelico y el óxido ferroso en hierro metálico. Esta reacción se

produce en sentido inverso durante la descarga.

- Batería de níquel-cadmio (Ni-Cd): utiliza un cátodo de hidróxido de níquel ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) y un ánodo de un compuesto de cadmio. El electrolito es de KOH. Esta configuración de materiales permite recargar la batería una vez que esté agotada, para su reutilización.
- Baterías de níquel-hidruro metálico (Ni-MH): utilizan un cátodo de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  y un ánodo de una aleación metálica capaz de hidrurarse.
- Baterías de iones de litio (Li-ion): utilizan un ánodo de grafito y un cátodo de óxido de cobalto, trifilina ( $\text{LiFePO}_4$ ) u óxido de manganeso. Su desarrollo es más reciente, y permite llegar a altas densidades de capacidad. No admiten sobredescargas, por lo que suelen llevar acoplada un circuito electrónico adicional para conocer el estado de la batería, y evitar así tanto la carga excesiva, como la descarga completa. Pueden cargarse sin necesidad de estar descargadas completamente, sin reducción de su vida útil. No admiten bien los cambios de temperatura.
- Baterías de polímero de litio (Li-poli): son una variación de las baterías de Li-ion. Sus características son muy similares, pero permiten una mayor densidad de energía, así como una tasa de descarga ( $T_d$ ) bastante superior. Tienen un tamaño más reducido respecto a las de otros componentes.
- Pilas de combustible: no se trata de un acumulador propiamente dicho, aunque sí convierte energía química en energía eléctrica y es recargable. Funciona con hidrógeno. (Otros combustibles como el metano o el metanol son usados para obtener el hidrógeno).
- Capacitor de alta capacidad: aunque no sean acumuladores electroquímicos en sentido estricto, en la actualidad se están consiguiendo capacidades lo suficientemente grandes (varios faradios, F) como para que se los pueda utilizar como batería cuando las potencias a suministrar sean pequeñas, en relación a su capacidad de almacenamiento de energía. Por ello se usan como batería en algunos relojes de pulsera, que recogen la energía en forma de luz a través de células fotovoltaicas, o mediante un pequeño generador accionado mecánicamente por el muelle de la cuerda del reloj. Aunque funcionan como acumuladores se les suele llamar "condensadores", ya que condensan o almacenan la corriente eléctrica aunque esta fluctúe en el circuito.

En la Tabla 1.1 se resume las principales características de las baterías anteriormente descritas.

*Tabla 1.1. Propiedades de los diferentes tipos de baterías.*

Tipo	Energía gravimétrica (Wh/Kg)	Potencial de celda (V)	Duración (ciclos)	Tiempo de carga (h)	Auto-descarga mensual (%)
Plomo	30-50	2	1000	8-16	5
Ni-Cd	48-80	1,25	500	10-14	30
Ni-MH	60-120	1,25	1000	2-4	20
Li-ion	110-160	3,16	4000	2-4	25
Li-Poli	100-130	3,7	5000	1-1,5	10

Se conoce como el esquema de Ragone al gráfico donde se comparan las clases de sistemas de conversión/almacenamiento de energía, graficando el logaritmo de la potencia específica como función del logaritmo de la energía específica. Esta técnica se usa para comparar clases de tecnología y también puede ser usado para mostrar cuanta potencia y energía específica se interrelacionan para una determinada batería o sistema de conversión de energía, cuando se descargan en diferentes condiciones. El esquema de Ragone se usa cuando se intenta seleccionar una fuente de potencia para alta energía o alta potencia.

En la Figura 1.2 se muestra el diagrama de Ragone de los principales grupos de almacenadores de energía descritos anteriormente [2] y en la Figura 1.3 una comparación de las capacidades de energía de las baterías más conocidas [3].

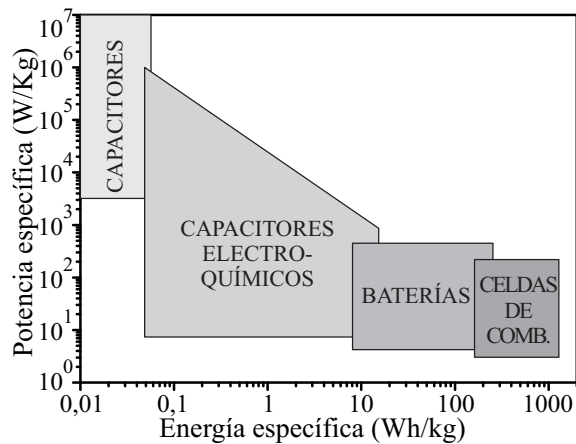


Figura 1.2. Almacenadores de energía y dispositivos de conversión.

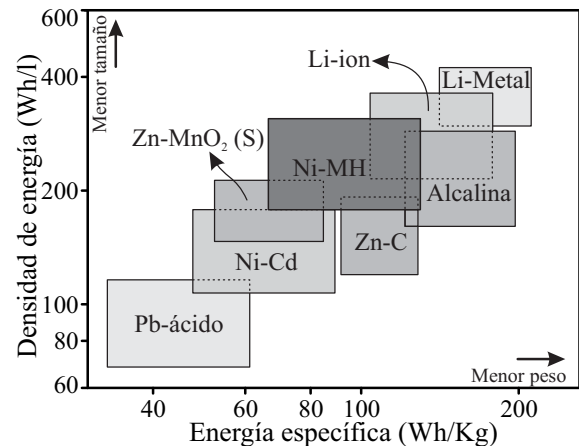


Figura 1.3. Comparación de capacidades de energía de baterías.

## 1.2 Baterías de Ni-MH

### 1.2.1 Características generales

Las baterías recargables Ni-MH son una tecnología relativamente nueva, con características similares a las de Ni-Cd. La principal diferencia con las baterías de Ni-Cd es que las de Ni-MH se basan en su capacidad para absorber, liberar y efectuar el transporte (movimiento) de hidrógeno entre los electrodos de la celda.

El éxito de la tecnología de baterías de Ni-MH proviene de las aleaciones absorbedoras de hidrógeno basadas en tierras raras, (comúnmente conocido como Mischmetal) utilizadas en el electrodo negativo. Estas aleaciones metálicas contribuyen a la alta densidad de energía del electrodo negativo de Ni-MH que se traduce en un aumento en el volumen disponible para el electrodo positivo. Ésta es la principal razón de la mayor capacidad y vida útil de las baterías de Ni-MH con respecto a otras baterías secundarias.

Así, como el electrodo de MH tiene una mayor densidad de energía que el electrodo de Cd, la cantidad de electrodo negativo utilizado en las celdas de Ni-MH puede ser inferior a la utilizada en la celda de Ni-Cd. Además, como la batería de Ni-MH está libre de cadmio, se considera más respetuoso con el medio ambiente.

Durante los últimos años, la energía y la densidad de energía de la batería de Ni-MH

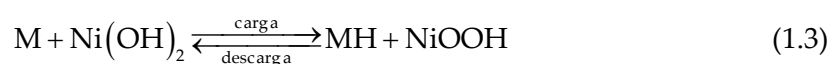
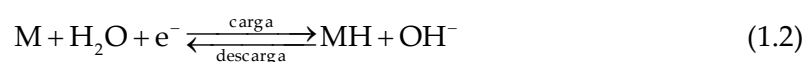
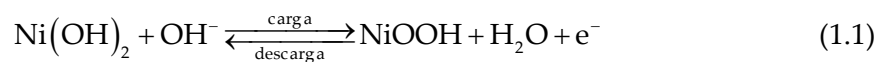
han aumentado en más del 35% como resultado de mejoras en los electrodos positivos y negativos. Al mismo tiempo, se realizaron mejoras en la descarga a elevadas tasas de corriente y en el ciclo de vida. Debido a su mayor densidad de energía y otras características de rendimiento comparables, la batería de Ni-MH ha estado sustituyendo a la batería de Ni-Cd en computadoras, teléfonos móviles y otras aplicaciones de electrónica de consumo con las posibles excepciones de herramientas de alta potencia y aplicaciones donde la principal consideración está en reducir el costo. Sin embargo, la batería de Ni-MH ahora está siendo reemplazada, a su vez, por la batería de iones de Litio, que tiene una mayor energía específica y densidad de energía. No obstante, una aplicación que aún continúa siendo estudiada por cumplir con los requerimientos de seguridad, energía específica y ciclo de vida en condiciones de elevadas corrientes y amplio rango de temperatura, son las baterías de hidruro metálico en tamaños mayores para vehículos eléctricos.

### 1.2.2 Reacciones químicas

El material activo del electrodo positivo de las baterías de Ni-MH, en el estado de carga, es de  $\text{Ni(OH)}_2$ . El material activo del negativo, en el estado de carga, es el hidrógeno en forma de hidruro metálico (MH). Esta aleación metálica es capaz de sufrir una reacción reversible de absorción-desorción de hidrógeno según la batería se está cargando o descargando.

Una solución acuosa de KOH es el principal componente del electrolito. Una mínima cantidad de electrolito se utiliza en las celdas selladas, con la mayor parte del líquido absorbida por el separador y los electrodos. Esto facilita la difusión de oxígeno hacia el electrodo negativo en la reacción de recombinación de oxígeno al final de la carga, como se verá más adelante. Se trata esencialmente de una celda de construcción en seco, siendo capaz de operar en cualquier posición.

En el proceso de carga de una celda de Ni-MH se produce, en el electrodo positivo, la combinación de  $\text{Ni(OH)}_2$  con un oxidrilo ( $\text{OH}^-$ ) del electrolito, generandose oxihidróxido de níquel ( $\text{NiOOH}$ ), agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) y un electrón ( $e^-$ ). En la aleación metálica (M) del electrodo negativo, el agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) del electrolito y un electrón ( $e^-$ ) reaccionan para producir el hidruro metálico (MH) en el electrodo negativo y el  $\text{OH}^-$  en el electrolito. En (1.1) y (1.2) se muestran las reacciones químicas reversibles de carga y descarga que suceden en el electrodo positivo y negativo, respectivamente, y en (1.3) la reacción global de la celda [3-8].



Cuando se descarga una celda de Ni-MH, las reacciones químicas son a la inversa de lo que ocurre en la carga. El hidrógeno almacenado en la aleación metálica del electrodo negativo se libera en el electrolito para formar  $\text{H}_2\text{O}$ . Asimismo, el agua libera un ión de hidrógeno que es absorbido por el electrodo positivo formando  $\text{Ni(OH)}_2$ .

La Figura 1.4 muestra esquemáticamente las reacciones que ocurren en la carga y des-

carga de una celda de Ni-MH.

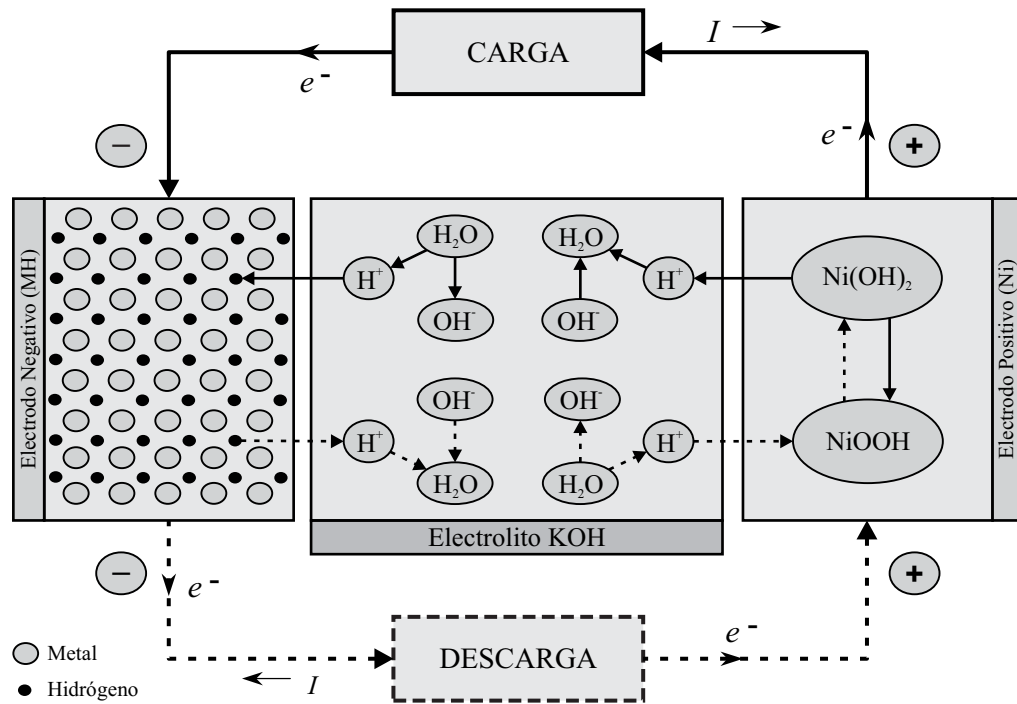
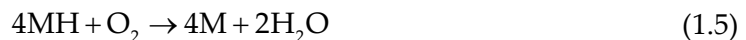


Figura 1.4. Esquema de carga y descarga en batería de Ni-MH [8].

### 1.2.2.1 Sobrecarga

Las celdas de Ni-MH están diseñadas con un mecanismo de recombinación de oxígeno que frena la acumulación de la presión causada por la sobrecarga. La sobrecarga de una celda se produce después de que el electrodo positivo ya no tiene  $Ni(OH)_2$  para reaccionar con los  $OH^-$  del electrolito y éstos se recombinan en agua y oxígeno gaseoso, como muestra la reacción (1.4) [3, 8-10].



El oxígeno difunde a través del separador hasta el electrodo negativo, donde se recombina con el hidrógeno almacenado para formar exceso de  $H_2O$  en el electrolito. Esta reacción también descarga el electrodo negativo, como se muestra en la reacción (1.5). Si la recombinación de oxígeno se produce a un ritmo más lento que la velocidad con que evoluciona desde el electrodo positivo, el resultado es una acumulación en exceso de oxígeno (gas), resultando en un aumento de la presión en el interior de la celda. Para proteger contra las primeras etapas de la sobrecarga, las baterías de Ni-MH se construyen con el electrodo negativo (o material activo) con una capacidad mayor que el electrodo positivo. Esto ayuda a frenar el aumento de la presión por tener más material disponible en el electrodo negativo de manera de recombinarse eficazmente con el oxígeno evolucionado. Otra forma de limitar la generación de oxígeno por debajo de la tasa de recombinación para evitar la acumulación de gases y la presión interna de la celda es controlando la corriente de carga al final de la misma y durante la sobrecarga. La Figura 1.5 muestra esquemáticamente el sobredimensionamiento del electrodo negativo disponible para recombinación en sobrecargas [8, 10, 11].



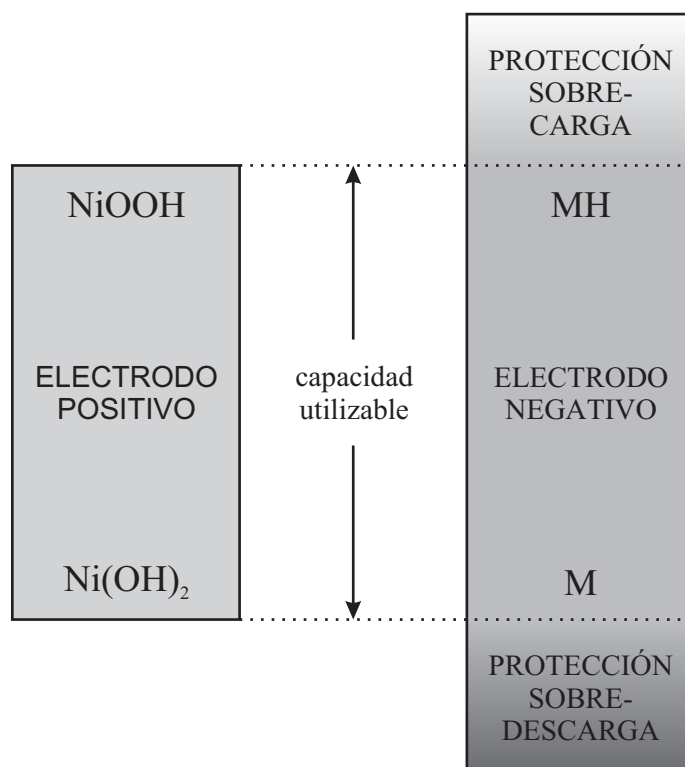


Figura 1.5. Esquema de cantidad de material activo en electrodos de baterías de Ni-MH. [8]

Una sobrecarga excesiva de las baterías de Ni-MH puede resultar en pérdidas permanentes de la capacidad y del ciclo de vida. Si una celda es sobrecargada hasta el punto en el que la presión comienza a elevarse, se experimentan elevadas temperaturas y puede causar la pérdida de electrolito en el separador. La pérdida de electrolito inhibe el correcto transporte de hidrógeno desde y hacia los electrodos. Además, si una celda se sobrecarga en exceso y se eleva demasiado la cantidad de oxígeno, puede ser accionada la válvula de seguridad del terminal positivo [3, 8, 11].

#### 1.2.2.2 Sobredescarga

Hay dos fases a lo largo de la sobredescarga de una celda de Ni-MH. La primera fase implica que el material activo del electrodo positivo se agote totalmente y se genere hidrógeno gaseoso. Dado que el electrodo negativo tiene más material activo (hidruro metálico), tiene la capacidad de absorber parte del gas de hidrógeno desarrollado por el electrodo positivo. Todo el hidrógeno no absorbido por el electrodo negativo comienza a acumularse en las celdas generando presión. La segunda fase comienza cuando se agota totalmente el material activo del electrodo negativo. Una vez que ambos electrodos están completamente agotados, el electrodo negativo absorbe oxígeno resultando en una pérdida de capacidad utilizable. La Figura 1.5 muestra el excedente de material activo del electrodo negativo para recombinación de gases en sobredescargas [3, 8, 12].

Sobredescargas más extremas de una celda de Ni-MH resultan en exceso de gases ocasionando a los electrodos un daño permanente en dos formas. En primer lugar, el electrodo negativo es reducido en la capacidad de almacenamiento debido a que el oxígeno puede ocupar en forma permanente un sitio que ocuparía el hidrógeno y, en segundo lugar, el exceso de hidrógeno se libera dañando la válvula de seguridad y reduciendo la concentración de hidrógeno en el interior de la celda. Para proteger contra los efectos peligrosos de la

sobredescarga, deben utilizarse criterios adecuados de fin de descarga [3, 8].

### 1.2.3 Potencial y capacidad de celda

El potencial de celda y la capacidad teórica dependen de los materiales con que están formados el cátodo y el ánodo. Cuando ocurre una reacción química, la reducción de la energía libre del sistema está expresada por (1.6) [3, 4, 11, 13-14]

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (1.6)$$

donde F es la constante de Faraday (96487 Coulomb o 26,8 Ah), n es el número de electrones involucrados en la reacción estequiométrica y  $E^0$  es el potencial estándar en voltios (V).

El potencial estándar de una celda está determinado por el tipo de materiales activos presentes en una celda y se puede calcular sumando los potenciales estándares de cada electrodo, de los datos de energía libre o los obtenidos experimentalmente. Para el caso de una batería de Ni-MH, los potenciales estándares de cada electrodo y de la celda son los siguientes [3]:

- Potencial de oxidación del ánodo: 0,83 V.
- Potencial de reducción del cátodo: 0,52 V.
- Potencial global de celda: 1,35V.

La capacidad teórica de una celda está determinada por el tipo y la cantidad de material activo de la celda. Ésta expresa la cantidad total de electricidad involucrada en la reacción química y se define en términos de coulombs o ampere-hora. Teóricamente 1 gramo de peso equivalente de material entregará 96487 Coulomb o 26,8 Ah. En una batería de Ni-MH, el electrodo positivo está formado por  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  e involucra solo un electrón en la reacción de descarga, por lo que la capacidad teórica es 289 mAh/g. En el electrodo negativo, la clásica aleación absorbidora de hidrógeno  $\text{LaNi}_5$  tiene la capacidad de almacenar hasta 6 átomos de hidrógenos por celda unidad, por lo que involucra 6 electrones en la reacción, logrando una capacidad teórica de 372 mAh/g. En la Tabla 1.2 se resumen estos valores [3, 15].

*Tabla 1.2. Capacidades teóricas de materiales de electrodos de baterías de Ni-MH*

Material	Electrones	Peso molecular (g)	Capacidad (mAh/g)
$\text{Ni}(\text{OH})_2$ - $\text{NiOOH}$	1	92,7	289
$\text{LaNi}_5\text{H}_6$ - $\text{LaNi}_5$	6	432,4	372

Sería deseable que durante la descarga de la celda, toda la energía disponible sea convertida en energía eléctrica útil. Sin embargo, cuando una corriente de descarga  $i$  pasa a través de los electrodos se producen pérdidas debido a la polarización que acompaña a las reacciones electroquímicas [3]. Estas pérdidas incluyen:

- la polarización de activación de la reacción electroquímica en la superficie del electrodo
- la polarización de concentración que surge de las diferencias de concentración entre los reactivos y productos en la superficie del electrodo y el seno de la aleación, como resultado de la transferencia de masa.

Estos efectos de polarización consumen parte de la energía, por lo que no toda la ener-

gía almacenada en los electrodos es convertida en energía eléctrica útil. En principio, la polarización de activación y la polarización de concentración pueden ser calculadas a partir de varias ecuaciones teóricas. Sin embargo, en la práctica es difícil determinar los valores de ambas debido a la complicada estructura física de los electrodos.

Otro factor importante que afecta fuertemente al rendimiento de una celda o la capacidad a elevadas tasas de descarga, es la impedancia interna de la misma. Esto causa una caída de tensión durante la operación, que también consume en forma de calor una parte de la energía útil. La caída de tensión debido a la impedancia interna normalmente se conoce como “polarización óhmica” o caída IR y es proporcional a la corriente drenada por el sistema. La impedancia interna total de la célula es la suma de la resistencia iónica del electrolito (en el separador y los electrodos porosos), la resistencia electrónica de la masa activa, los colectores de corriente eléctrica y las fichas de los dos electrodos, y la resistencia de contacto entre la masa activa y el colector. Estas resistencias son óhmicas en su naturaleza y siguen la ley de Ohm, con una relación lineal entre la caída de corriente y tensión [3].

Cuando se conecta una carga R a una celda, el potencial se puede expresar como

$$E = E_0 - [(\eta_{ct})_a + (\eta_c)_a] - [(\eta_{ct})_c + (\eta_c)_c] - iR_i = iR \quad (1.7)$$

donde  $E_0$  es la fuerza electromotriz o tensión en circuito abierto de la célula;  $(\eta_{ct})_a$  y  $(\eta_{ct})_c$  son la polarización de activación o de transferencia de carga de sobre tensión en el ánodo y el cátodo respectivamente;  $(\eta_c)_a$ ,  $(\eta_c)_c$  son la polarización de concentración en el ánodo y el cátodo;  $i$  es la corriente que circula por la carga externa R y  $R_i$  la resistencia interna de la celda.

Como se muestra en la ecuación (1.7), la tensión útil entregada por la celda es reducida por la polarización y la caída IR interior. Solo con corrientes muy bajas, donde la polarización y la caída de IR son pequeñas, la celda puede operar cerca de la tensión en circuito abierto y entregar la mayor parte de la energía teóricamente disponible. La Figura 1.6 muestra la relación entre la polarización de celda y la corriente de descarga.

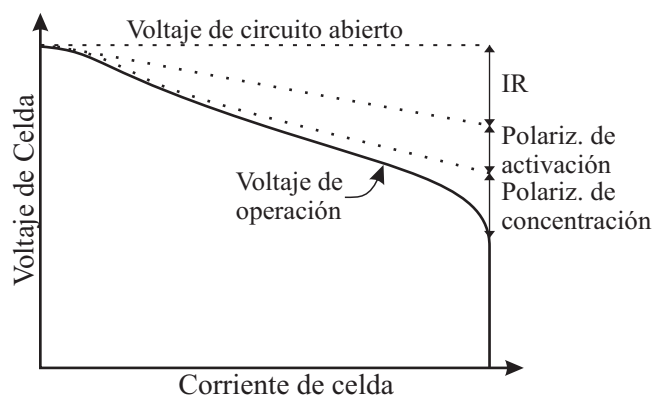


Figura 1.6. Potencial de celda en función de corriente de operación

#### 1.2.4 Aleaciones del electrodo negativo

Un componente clave de las celdas de Ni-MH es la composición de la aleación metálica para el almacenamiento de hidrógeno. La composición de la aleación está formulada para obtener un material que es estable a lo largo de un gran número de ciclos de carga-descarga.

Otras importantes propiedades de la aleación son:

- Buen almacenamiento de hidrógeno para alcanzar una alta densidad de energía y elevada capacidad de la batería.
- Propiedades termodinámicas adecuadas para absorción/desorción reversibles.
- Baja presión de equilibrio de hidrógeno.
- Alta reactividad electroquímica.
- Propiedades cinéticas favorables.
- Alta resistencia a la oxidación.
- La estabilidad con repetidos ciclos de carga-descarga.

Generalmente se utilizan dos tipos de aleaciones metálicas, las de tierras raras sobre la base de la aleación  $\text{LaNi}_5$ , conocida como la clase  $\text{AB}_5$  y la clase  $\text{AB}_2$  basadas en  $\text{ZrCr}_2$  o  $\text{TiMn}_2$  [16]. En ambos casos, algunos de los metales se sustituyen por otros para mejorar las características de rendimiento. En el caso de la clase de aleaciones  $\text{AB}_5$ , las sustituciones que han mejorado la aleación son:

- Ce, Pr, Nd, Gd e Y en forma de Mischmetal (mezcla natural de tierras raras) como sustitutos del La por su bajo costo [17-19].
- Ni y Co reducen la corrosión resultando en un período de vida útil más prolongado [20-23].
- Al, Ti, Zr y Si son constituyentes menores pero también aumentan la resistencia a la corrosión [24, 25].

En el caso de la clase de aleaciones  $\text{AB}_2$ , las sustituciones que han mejorado la aleación son:

- V y Ti reemplazan o substituyen parcialmente al Zr y mejoran la capacidad de almacenamiento de hidrógeno [26, 27].
- Ni y Cr son los principales componentes de la parte B que reducen la corrosión y aumentan el período de vida útil [28,29].
- Al, Mn, Co y Si suelen incluirse también en la parte B para mejorar las propiedades de corrosión, proporcionando más tiempo de vida útil [30, 31].

En un rango de temperatura de  $-20$  a  $50^\circ\text{C}$  y tasa de descarga ( $T_d$ ) de operación menor a  $2C_n$  (ver capítulo 2.2.3.3), la aleación  $\text{AB}_2$  tiene una mayor capacidad por unidad de peso y volumen que la aleación  $\text{AB}_5$ , como se muestra en la Tabla 1.3. Sin embargo, a lo largo de un amplio y exigente rango de operación de temperatura y  $T_d$ , las aleaciones de tipo  $\text{AB}_5$  resultan favorecidas. Las aleaciones  $\text{AB}_5$  tienen ventajas y mejor rendimiento en virtud de una serie de condiciones, incluidos los altos índices de descarga, el gran rango de aceptación de carga, bajas y altas temperaturas de descarga y superiores temperaturas de estabilidad [3, 32, 33]. Para compensar algunas de estas ventajas de las baterías con aleación  $\text{AB}_5$ , las baterías con aleación  $\text{AB}_2$  se han construido con grandes conductores, más superficie y electrolito, dejando menos espacio para el material activo. Como resultado de ello, la densidad de energía de las baterías con aleación  $\text{AB}_2$  pueden ser iguales o incluso inferiores a los fabricados con aleaciones  $\text{AB}_5$ . Por lo tanto, el uso de la aleación  $\text{AB}_5$  domina las baterías de Ni-HM portátiles debido a sus ventajas generales.

Las baterías de Ni-MH poseen una tecnología en que el material activo del electrodo negativo es una aleación formada por muchos elementos diferentes y donde la fórmula de la aleación varía en forma significativa. Como se indicó anteriormente, el material activo del electrodo negativo pertenece al grupo de las  $\text{AB}_5$  (A: La, Ce, Pr, Nd; B: Ni, Co, Mn, Al) o  $\text{AB}_2$

(A: V, Ti, Zr; B: Ni, Cr, Co, Mn, Al, Sn). Las aleaciones de tipo AB<sub>5</sub> son las más comunes, a pesar de su menor capacidad de almacenamiento de hidrógeno respecto a las AB<sub>2</sub> (320 vs. 440 mAh/g). Las ventajas de las aleaciones AB<sub>5</sub> incluyen materias primas de bajo costo, la facilidad de elaboración y activación, la flexibilidad en la manufactura de los electrodos y la alta T<sub>d</sub> que pueden manejar. Por otro lado, ha habido un importante desarrollo para mejorar las propiedades de los materiales AB<sub>2</sub> para sacar provecho de su mayor energía, que es especialmente importante para reducir el costo.

Tabla 1.3. Equivalencias electroquímicas de aleaciones

Aleación	C <sub>d</sub> gravimétrica (Ah/kg)	C <sub>d</sub> volumétrica (Ah/L)
AB <sub>5</sub>	290–320	2200–2400
AB <sub>2</sub>	320–440	2500–2800

La utilización electroquímica de aleaciones hidrurables en los ánodos en baterías Ni-MH requiere de ciertos atributos, como la capacidad de almacenamiento de hidrógeno, el metal adecuado a la fuerza de ligadura del hidrógeno, actividad catalítica y cinética de descarga aceptables y resistencia a la oxidación/corrosión para un prolongado ciclo de vida. Las aleaciones conteniendo multielementos y multifases base LaNi<sub>5</sub> y VTiZrNiCr son atractivas debido a la amplia gama de adición y sustitución de elementos, además de la disponibilidad de fases cristalográficas y la tolerancia para las fórmulas no estequiométricas. Mediante el reemplazo y sustitución de elementos base se ha facilitado la formación y activación de las aleaciones. Además, se han desarrollado procesos especiales dentro de las técnicas metalúrgicas de los materiales, como la fusión de la aleación y la reducción de tamaño de partícula. La típica aleación comercial del sistema AB<sub>5</sub> es MmNi<sub>3.55</sub>Co<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.4</sub>Al<sub>0.3</sub>, donde Mm es Misch-metal (mezcla de tierras raras) [20, 34].

Si bien la capacidad de descarga (C<sub>d</sub>) de diversas aleaciones AB<sub>5</sub> está generalmente entre 290 y 320 mAh/g, otros atributos de rendimiento global pueden ser modificados. Es común hacer hincapié en la relación La/Ce para prolongar el ciclo de vida y capacidad. Las cantidades de Co, Mn y Al afectan de forma significativa la activación, pero el Co aumenta significativamente los costos. Después de la producción de lingotes de aleación AB<sub>5</sub> es común realizar un tratamiento de recocido a elevadas temperaturas. Éste tiene como objetivos ajustar del tamaño de granos, eliminar fases no deseadas precipitadas durante la fundición del lingote y la colada [35-37] que tienen un efecto significativo sobre la C<sub>d</sub>, la T<sub>d</sub> y el ciclo de vida. Además, otros métodos de tratamiento, como solidificación rápida, también pueden aumentar el ciclo de vida, aunque estos métodos son caros y puede implicar una desventaja respecto de la T<sub>d</sub> [38, 39].

Las aleaciones comerciales de tipo AB<sub>5</sub> tienen predominantemente una estructura cristalográfica tipo CaCu<sub>5</sub>. Sin embargo, dentro de esa estructura hay una dispersión en los valores de las constantes de red, provocada por segregaciones de composición. Esta inhomogeneidad es importante para la catálisis, la capacidad de almacenamiento y la estabilidad en el medio alcalino y la fragilización.

Las aleaciones tipo AB<sub>2</sub> también tienen opciones de procesamiento. Algunas fórmulas AB<sub>2</sub> conocidas son:



- $V_5Ti_9Zr_{26,7}Ni_{38}Cr_5Mn_{16}Sn_{0,3}$
- $V_5Ti_9Zr_{26,2}Ni_{38}Cr_{3,5}Co_{1,5}Mn_{15,6}Al_{0,4}Sn_{0,8}$

La  $C_d$  de la aleación de tipo  $AB_2$  puede variar entre 320 y 440 mAh/g. Mayor contenido de V puede influenciar en  $T_d$  más altas. Las concentraciones de Co, Mn, Al y Sn son importantes para facilitar la activación y un prolongado ciclo de vida.

Para ambos tipos aleaciones,  $AB_5$  y  $AB_2$ , la interfaz de óxido superficial del metal/electrolito es un factor crucial en la capacidad de  $T_d$  y la estabilidad en el ciclo de vida. Las primeras aleaciones de  $LaNi_5$  y  $TiNi$ , ampliamente estudiadas en los años 1970 y 1980 nunca fueron comercializadas debido a la escasa  $T_d$  y capacidad del ciclo de vida. La falta de actividad catalítica en el óxido superficial limita la descarga, y la falta de resistencia a la oxidación/corrosión es un obstáculo a un prolongado ciclo de vida [40]. Las complicadas composiciones químicas y microestructurales de las actuales aleaciones  $AB_5$  y  $AB_2$ , las cuales contienen varios elementos, surgieron para extender el óxido sobre la superficie. Los factores importantes del óxido son el grosor, la microporosidad y actividad catalítica. El descubrimiento de que partículas ultra finas de níquel metálico, con un tamaño del orden de 50 a 70 Å, disperso en el óxido son excelentes catalizadores de la reacción de hidrógeno e iones oxidrilo fue de crucial importancia para mejorar la  $T_d$ . [3].

El otro factor de diseño crítico en el óxido superficial es lograr un equilibrio entre el óxido superficial de pasivación y de corrosión. La porosidad del óxido es importante para permitir el acceso iónico a los catalizadores metálicos y, así mejorar la alta  $T_d$ , mientras que los óxidos de pasivación y corrosión son destructivos para las altas  $T_d$  y el ciclo de vida. La oxidación y corrosión de los metales del ánodo consume electrolito, cambia el equilibrio del estado de carga y crea productos de corrosión que a veces son solubles y capaces de dañar el electrodo positivo. Establecer un equilibrio entre la pasivación y la corrosión es una función primaria de la composición.

En lo que respecta a la utilización de las aleaciones para la fabricación comercial de electrodos de hidruro metálico, su construcción se ve facilitada porque el polvo del material activo en sí es conductor. Sin embargo, debido a la desintegración que sufre el material durante su uso, siempre se requiere de un sustrato enfocado en actuar como soporte mecánico, asegurando el contacto eléctrico. Si bien los electrodos comerciales de hidruro metálico utilizan sustratos de esponja metálica, telas de fibra y mallas de alambre, principalmente dominan dos sustratos: metal expandido y hojas metálicas (Cu, Ni, acero níquelado) perforadas [3]. La elección del sustrato es principalmente influenciado por el costo, por el método de conectar la tapa colectora de corriente y la probabilidad estadística de un cortocircuito. Por todos estos factores, la hoja perforada se ha convertido en el principal sustrato comercial. La mayoría de los fabricantes consideran que con las hojas perforadas se produce una reducción en la incidencia de las aristas cortantes y rebabas metálicas, por lo que los defectos de cortocircuito en el montaje de una celda se reducen al nivel de partes por millón. Es común que el patrón de perforado del agujereado deje material sólido en el borde del sustrato y así facilite la soldadura en diseños de celdas de alta potencia.

Los materiales que más se utilizan en el sustrato son el níquel y el acero níquelado, aunque se prefiere por razones de costo el acero níquelado. En los últimos años, aprovechando la protección que el electrodo negativo posee contra la corrosión por baja tensión, donde el hidrógeno gaseoso que produce el electrodo de  $Ni(OH)_2$  durante sobredescargas se puede recombinar en el metal y así mantener el estado de carga y el potencial, han aparecido sustra-

tos de cobre, tanto para la reducción de costos como para mayor conductividad, vital para aplicaciones de alta potencia como VEH y herramientas eléctricas.

### 1.3 Objetivos generales y organización

El objetivo general de esta tesis está centrado en realizar un aporte científico con aplicaciones tecnológicas en el área de las baterías de Ni-MH. Para esto, este trabajo consta de tres pilares fundamentales:

- Mejoramiento de los electrodos negativos de uso actual.
- Diseño, construcción y caracterización de un prototipo para estudio de algunas variables que afectan el desempeño de una batería comercial.
- El desarrollo de un equipo de medición (galvanostato) adaptado a las necesidades de este trabajo.

Como parte del primer objetivo, se desarrollan, elaboran y estudian nuevas aleaciones metálicas absorbedoras de hidrógeno para electrodos negativos. Las mismas se caracterizan en forma cristalográfica, metalográfica, anelástica y electroquímica, entre otras. Particularmente se desea desarrollar una aleación con mejor desempeño que las aleaciones comerciales, y de menor costo, el cual está fuertemente determinado, en un 40%, por el contenido de cobalto. Además, se estudia como alternativa a las aleaciones, el uso de carbón activado como almacenador electroquímico de energía.

Debido al marco enfocado hacia aplicaciones tecnológicas, se ejecuta el segundo objetivo completando el estudio de electrodos en celdas de laboratorio, con los resultados correspondientes al desempeño en condiciones de uso similares a las comerciales. Para eso, se desarrollan y prueban varios prototipos de batería que permiten optimizar las condiciones de ensamblaje y seguridad de un desarrollo comercial, más específicamente la presión de compactado de electrodos y la minimización de la presión de oxígeno generada en sobrecargas de la celda.

Así, con el desarrollo de aleaciones y el diseño de prototipos específicos, quedan consolidados dos de los pilares que sustentan la presente tesis. El tercero lo conforma el diseño y construcción de un galvanostato electrónico con interfaz mediante un software de PC, motivado por la carencia en el Centro Atómico Bariloche, de un equipo con las prestaciones necesarias para este estudio. El mismo fue diseñado con el objetivo de darle una versatilidad que permita caracterizar desde mínimas cantidades de material en celdas de laboratorio hasta baterías comerciales con elevadas corrientes (hasta 3 A). Además se propuso que el galvanostato conste de varios módulos que permitan realizar mediciones simultáneas, que tenga un reducido costo de materiales (aproximadamente U\$S 500) y la posibilidad de ser modificado con facilidad.

En este primer capítulo se realiza una introducción a las baterías, tipos, propiedades y ventajas frente a otros dispositivos almacenadores de energía. Luego se presentan algunas características de las baterías de Ni-MH y las principales líneas de aleaciones que se utilizan como material activo de electrodos negativos, se describe la tecnología actual de las mismas y las posibles mejoras que motivaron los objetivos generales y particulares del trabajo.

En el capítulo 2 se presentan los distintos equipos utilizados para la fabricación de las aleaciones metálicas de los electrodos, entre ellos, un horno de arco eléctrico, un horno de inducción y la técnica de aleado por molienda mecánica. Posteriormente se describen las

técnicas utilizadas para la caracterización metalográfica, cristalográfica y electroquímica de los materiales estudiados.

En el capítulo 3 se estudian algunas aleaciones como material activo del electrodo negativo. Primero se muestran los resultados del análisis de un compuesto obtenido por sinterizado de polvo de la aleación  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  y polvo de Cu. El objetivo de este estudio fue conocer y correlacionar resultados obtenidos por diversas técnicas y así contar con las bases para el desarrollo de nuevas aleaciones. Posteriormente, con el objetivo de realizar una aleación que presente un desempeño mejor al determinado por baterías comerciales, pero con menores costos de producción, se fabrica y caracteriza una aleación con reducido contenido de Co. Este elemento es utilizado para evitar la corrosión de la aleación pero tiene una elevada incidencia en el costo total de una batería. Por último, tomando como base otra aleación con reducido Co, se estudia el efecto de la sustitución de La por Mg con el objetivo de mejorar el desempeño en aplicaciones de elevada demanda energética, como son las baterías utilizadas en vehículos híbridos.

En el capítulo 4 se presentan el estudio del carbón activado como almacenador electroquímico de energía. La motivación de este estudio estuvo en las bondades que presenta el material, como son el reducido costo, el desarrollado proceso de fabricación y la elevada área superficial. Los resultados muestran la factibilidad de uso del carbón activado como almacenador electroquímico de energía.

En el capítulo 5 se muestran las distintas versiones de prototipos que se diseñaron con el objetivo de probar en forma controlada las aleaciones desarrolladas en condiciones de uso similares a las de una batería comercial. Se planteó como desafío caracterizar el desempeño del electrodo negativo junto con un separador y un electrodo positivo, en un dispositivo que permita controlar y optimizar la presión de compactado entre electrodos. El diseño también tuvo como objetivo la facilidad de medir la presión de gases que se genera en el interior del recinto debido a sobrecargas, y optimizar las condiciones de uso.

En el capítulo 6 se exponen los resultados de las investigaciones realizadas utilizando las aleaciones y los prototipos previamente elaborados. Se analizan distintos materiales formados por fibras de vidrio, con el objetivo de determinar el más apropiado para ser utilizados como separador eléctrico. Posteriormente, con el objetivo de minimizar el espacio físico de la celda sin afectar el desempeño electroquímico, se varía la presión de compactación del conjunto formado por los electrodos y el separador. Por último se exponen los resultados del estudio que tiene como objetivo caracterizar la presión en el interior de la celda al someterla a diferentes condiciones de carga y descarga electroquímica. Estos resultados permiten establecer las condiciones de uso que aseguren el máximo desempeño, manteniendo la adecuada seguridad.

En el capítulo 7 se desarrolla el diseño y construcción de un galvanostato electrónico completamente configurable mediante un software de PC. El objetivo fue tener un equipo de fabricación propia, que sea de fácil programación y que posea la versatilidad para caracterizar desde materiales en condiciones de laboratorio, donde se requiere una elevada precisión de medición, hasta baterías comerciales, donde el requerimiento está orientado a la potencia necesaria.

Finalmente, en el capítulo 8 se presentan las conclusiones de la tesis.



## Capítulo 2. Materiales y métodos

En este capítulo se describen los principales equipos utilizados para la fabricación de las aleaciones intermetálicas que se fueron estudiando en el desarrollo de la tesis. Se comienza describiendo un horno de arco, el cual se utilizó para las primeras aleaciones, posteriormente se describe un horno de inducción, el cual fue necesario debido a dificultades que fueron surgiendo debido al uso de varios elementos con diferente punto de fusión. Por último se describe la técnica de aleación por molienda mecánica, la cual se utilizó debido a la incompatibilidad que surgió al querer fundir elementos que tenían puntos de fusión y presión de vapor muy diferentes.

En la segunda sección se describen las técnicas que se utilizaron con mayor frecuencia para la caracterización de las aleaciones. Se describen las propiedades atómicas y de la materia que consideran las técnicas de caracterización metalográfica, cristalográfica y de espectroscopía mecánica. También se detallan las técnicas más utilizadas durante el desarrollo de la tesis, para la caracterización electroquímica de las aleaciones almacenadoras de hidrógeno y baterías en general.

### 2.1 Preparación de las aleaciones

#### 2.1.1 Horno de arco

Parte de las aleaciones estudiadas en los electrodos negativos fueron elaboradas por fundición de los elementos constituyentes en un horno de arco eléctrico a escala laboratorio. El mismo utiliza un electrodo no consumible de Tungsteno para establecer el arco eléctrico hacia la muestra a fundir, un crisol de cobre refrigerado por agua y atmósfera controlada de Ar. Este tipo de horno es adecuado para fundir elementos reactivos de elevada temperatura de fusión, ya que el arco eléctrico que se forma puede llegar a temperaturas del orden de los 3000 °C. En la Ilustración 2.1 se muestra el horno de arco con la bomba mecánica y el sistema de mangueras para hacer vacío en su interior y la fuente de alimentación de corriente continua, la cual posee la potencia suficiente para establecer el arco eléctrico y obtener pequeños lingotes con forma de botón de hasta 30 g, dependiendo de los componentes de la aleación. Debido a que el arco eléctrico realiza un calentamiento muy fuerte y localizado, y que el crisol se encuentra a temperatura cercana al ambiente por estar refrigerado con agua, en la muestra se producen elevados gradientes de temperatura. Esto, sumado a que la solidificación ocurre relativamente rápido, da lugar a la microsegregación de aleantes y variaciones locales de composición. Además, está el hecho de que una delgada capa de material en contacto con el crisol frío permanece sin fundir. Es por esto que para asegurar la

homogeneización, cada muestra se funde al menos 2 veces, dándola vuelta el botón entre fundición y fundición.

### 2.1.2 Horno de inducción

Otras aleaciones estudiadas fueron elaboradas en un horno de inducción marca Lepel, de escala laboratorio. El mismo se basa en el calentamiento de un medio conductor eléctrico (metal) debido al calor generado por efecto Joule de las corrientes generadas por inducción eléctrica que producen bobinas magnéticas enrolladas alrededor de un crisol conteniendo los metales a fundir. La frecuencia de trabajo es 450 kHz.



*Ilustración 2.1. Horno de arco eléctrico del edificio Daniel Esparza del Centro Atómico Bariloche*



*Ilustración 2.2. Horno de inducción Lepel del Centro Atómico Bariloche.*

El horno presenta un tubo de cuarzo donde se dispone un crisol de nitrato de boro con los elementos a fundir en su interior. Este tubo está cerrado en sus extremos y permite trabajar en vacío o atmósfera controlada. Exteriormente, sobre el plano a fundir, se enrolla un tubo de cobre, el cual forma la bobina inductora con la muestra ubicada en el centro. Debido a las dimensiones del tubo de cuarzo y la potencia demandada, se obtuvieron muestras con masa de hasta 30 g. Algunas ventajas de utilizar un horno de inducción son que el calentamiento es más homogéneo y masivo que en el caso del horno de arco, pudiéndose controlar en forma progresiva la temperatura. Además, debido al movimiento que se produce en el seno de la masa fundida se asegura la homogeneización de los elementos aleantes. Si bien en las aleaciones fabricadas no se ha detectado contaminación causada por el crisol, entre fundición y fundición se limpia el mismo mediante la eliminación de una mínima capa superficial de material. En la Ilustración 2.2 se muestra el horno de inducción utilizado y la fuente de alimentación.

### 2.1.3 Molienda mecánica

La técnica de aleado mecánico es un proceso que involucra deformación, fractura y soldadura continua de partículas [41]. En la práctica, el aleado mecánico se consigue mezclando polvos muy finos de diferentes metales. La mezcla es introducida en un molino de alta, media o baja energía, donde las partículas de polvo se comprimen unas con otras, producto del efecto que produce el choque de las bolas, hasta que prácticamente se sueldan, obteniendo una combinación a escala atómica. Este proceso requiere de equipos e instalacio-

nes de menor costo que una fundición, ya que no necesita la utilización de altas temperaturas. Si bien los molinos de alta energía que trabajan por choque (tipo oscilatorio o planetario) están restringidos a escala laboratorio, los que trabajan por efecto cizalla (tipo “attritor”) pueden producir grandes volúmenes de aleación.

La fabricación de las aleaciones por aleado mecánico tiene las siguientes ventajas:

- La molienda permite obtener una aleación a niveles atómicos, debido al fenómeno de difusión.
- Se obtienen aleaciones con una baja oxidación debido a la posibilidad de controlar la atmósfera de reacción.
- Se obtiene un producto con tamaño de partícula nanométrico que beneficia un posterior proceso de sinterización.
- Se trabaja a temperatura ambiente, evitando el problema de volatilización que ocurre en sistemas con elementos de muy diferente temperatura de fusión.



*Ilustración 2.3. Molino de baja energía del Centro Atómico Bariloche.*

En las instalaciones del Centro Atómico Bariloche (CAB) existen diversos molinos de baja, media y alta energía. En la Ilustración 2.3 se muestra uno de los molinos de baja energía de la firma Australian Scientific Instruments, modelo Uni-Ball-Mill II, presente en el edificio Daniel Esparza del CAB, el cual presenta una cámara de trabajo de acero inoxidable donde se colocan los elementos a alear y bolas ferromagnéticas de manera de mantener una relación de masas entre bolas y elementos de aproximadamente 40:1. El equipo permite regular la velocidad de rotación hasta 200 rpm y además está acondicionado para que la cámara principal trabaje en atmósfera controlada de Ar, H<sub>2</sub> o algún otro gas.

## 2.2 Técnicas de caracterización

### 2.2.1 Microscopía electrónica de barrido

En la microscopía electrónica de barrido (SEM), un haz incidente de electrones se desplaza a lo largo y ancho de la superficie de una muestra efectuando un barrido. Cuando los electrones chocan con la muestra se genera una variedad de fenómenos. Mediante el uso de detectores se generan señales que permiten obtener una imagen de la superficie o bien la composición elemental de la muestra. Las tres señales que proporcionan la mayor cantidad de información en SEM son las provenientes de los electrones secundarios, los electrones

retrodispersados y los rayos-X [42].

### 2.2.1.1 Electrones secundarios

En la Figura 2.1 se muestra cómo un electrón primario interactúa con un electrón en la muestra y lo expulsa con cierta cantidad de energía cinética y cómo se generan los electrones secundarios. Si el electrón expulsado estaba débilmente ligado, (por lo general aparece con sólo unos pocos eV ( $<50$ ) de energía) se llama electrón secundario. Debido a que los electrones tienen poca energía sólo pueden escapar de la muestra si se generan cerca de la superficie. Los electrones secundarios producen una imagen fácilmente interpretable de la superficie. El contraste en la imagen está determinado por la topografía de la muestra. Una imagen de alta resolución puede ser obtenida por un pequeño diámetro del haz de electrones primario [42].

### 2.2.1.2 Los electrones retrodispersados

Si el electrón primario interacciona con el núcleo de un átomo de la muestra, éste puede ser dispersado en cualquier dirección con poca pérdida de energía. Algunos son devueltos hacia atrás permitiendo ser detectados, como se muestra en la Figura 2.2. Estos electrones retrodispersados son mucho más energéticos que los electrones secundarios y así pueden provenir de una mayor profundidad en la muestra. Ellos no llevan la información topográfica de los electrones secundarios, pero la principal influencia en la fuerza de la señal de retrodispersión es el número atómico medio en el volumen de la interacción. Cuanto mayor es el número atómico de un átomo, más protones presentes y mayor la retrodispersión de la señal. El contraste de la imagen producida está determinado por el número atómico de los elementos en la muestra. Por lo tanto, la imagen puede mostrar la distribución de las diferentes fases en la muestra cuando éstas contienen elementos de muy distinto número atómico. Debido a que estos electrones son emitidos desde una profundidad en la muestra, la resolución de la imagen no es tan buena como la de los electrones secundarios [42].

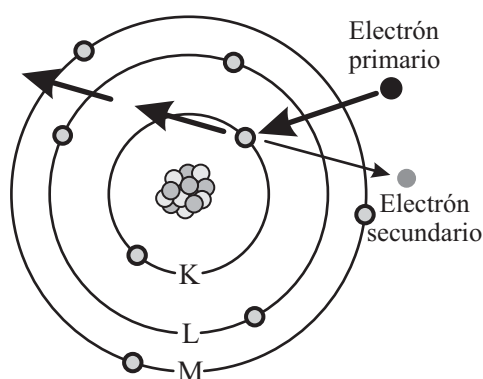


Figura 2.1. Generación de electrones secundarios [43].

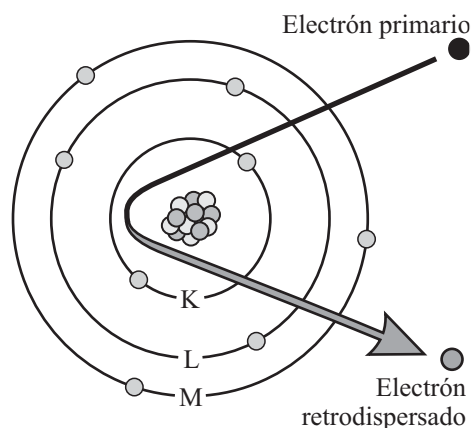


Figura 2.2. Generación de electrones retrodispersados [43].

### 2.2.1.3 Rayos X característicos

Cuando un electrón es expulsado de una capa atómica interior por la interacción con

un haz de alta energía de electrones, el resultado es un ión en un estado excitado. A través de un proceso de relajación este ión excitado cede energía para volver al estado fundamental. El proceso más probable en la mayoría de los casos es una serie de transformaciones en cada uno de los cuales un electrón de una capa exterior "cae" en una vacante de una capa interior. Cada caída resulta en una disminución de la cantidad específica de energía, dada por la diferencia de energía entre la capa vacante y la capa desde la que contribuye el electrón. Para las capas interiores de alta energía, esta energía se emite en forma de rayos X, como se muestra en la Figura 2.3.

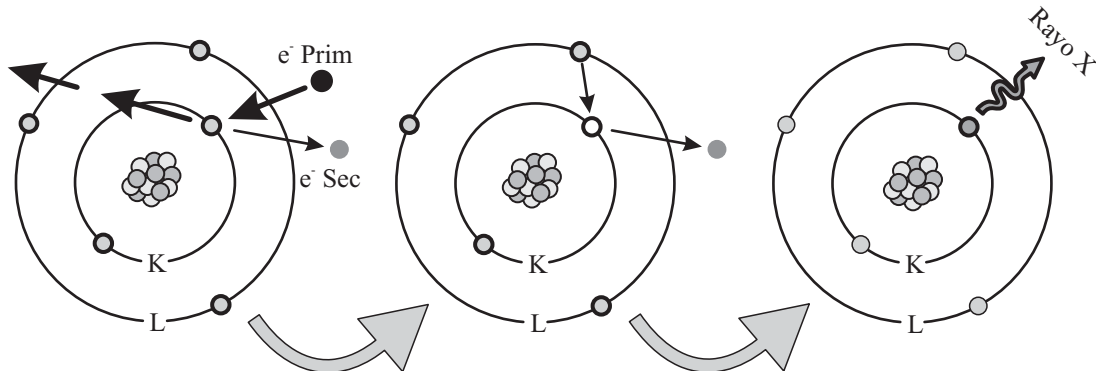


Figura 2.3. Proceso de generación de rayo X [43].

La energía de la radiación únicamente indica el elemento de la que procede, de ahí el término "rayos X característicos". Las líneas del espectro de energía de rayos X utilizan la nomenclatura que se muestra en la Figura 2.4. La posición de la vacante inicial determina la primera letra y la fuente de la vacante de llenado de electrones determina el segundo término. Por ejemplo, si una colisión con un electrón provoca una columna de vacantes iniciales en la capa K y la vacante es llenada desde la capa L, entonces la línea de rayos X se denomina un pico  $K\alpha$ . La detección y medición de la energía permite el análisis elemental (Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X o EDS). EDS puede ofrecer un análisis cualitativo rápido o, con los patrones adecuados, el análisis cuantitativo de la composición elemental, con una profundidad de muestreo de 1-2 micrones. Los rayos X también pueden ser utilizados para formar mapas o perfiles de línea, que muestran la distribución elemental a lo largo de una línea sobre la superficie de la muestra [42, 43, 44].

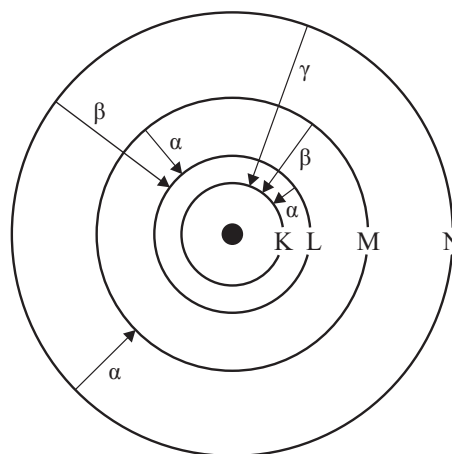


Figura 2.4. Nomenclatura asociada a las líneas de rayos X [44].

### 2.2.1.4 Equipamiento

Para la caracterización metalográfica y microestructural de los materiales estudiados en la tesis se utilizará un microscopio Philips 515. Los resultados presentados en el capítulo 3.1 se obtuvieron en un microscopio presente en las instalaciones del Centro Atómico Constituyentes, mientras que los demás resultados fueron obtenidos con un microscopio presente en el edificio Daniel Esparza del CAB.

### 2.2.2 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (XRD) es una técnica que consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el material a estudiar. Variando el ángulo de incidencia del haz sobre la superficie del cristal se producen interferencias constructivas y destructivas que dan lugar a un patrón de intensidad, propio de la estructura cristalina del material. Estos patrones se interpretan aplicando la ley de Bragg [45].

Si se consideran dos rayos X paralelos, 1 y 2, incidiendo con un ángulo  $\theta$  en un par de planos paralelos P1 y P2, separados por un espacio interplanar  $d$ , el rayo reflejado tendrá intensidad máxima si las ondas representadas por 1' y 2' están en fase. Entonces, para que esto se cumpla, la diferencia en la longitud del camino entre 1-1' y 2-2' ( $2d \cdot \sin(\theta)$ ) debe ser un número entero ( $n$ ) de longitudes de onda ( $\lambda$ ) [46]. La ley de Bragg se puede expresar matemáticamente mediante la ecuación (2.1) o gráficamente en la Figura 2.5.

$$2d \cdot \sin(\theta) = n\lambda \quad (2.1)$$

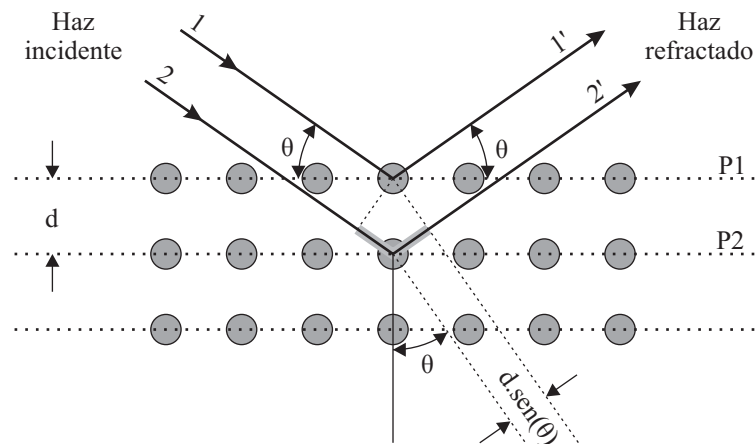


Figura 2.5. Relación gráfica de la ley de Bragg.

De la ley de Bragg se puede deducir que los valores posibles de  $\theta$  donde se tienen reflexiones están determinados por las dimensiones de la celda unidad y la longitud de onda del haz [45, 46].

Las mayores limitaciones de la técnica se deben a la necesidad de trabajar con sistemas cristalinos, por lo que no es aplicable a disoluciones, a sistemas amorfos o gases.

Es posible trabajar con monocristales o con polvo microcristalino, consiguiéndose diferentes datos en ambos casos. Para la resolución de los parámetros de la celda unidad puede ser suficiente la difracción de rayos X en polvo, mientras que para una determinación precisa de las posiciones atómicas es conveniente la difracción de rayos X en monocristal.

### 2.2.2.1 Equipamiento

Los estudios de las estructuras cristalinas de las aleaciones estudiadas en la tesis fueron realizados con un equipo comercial marca Philips serie PW3700 presente en el edificio Daniel Esparza del Centro Atómico Bariloche. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente utilizando un ánodo de Cu  $K\alpha$ , filtro de grafito y una velocidad de barrido de 1 grado por minuto. Los resultados obtenidos por la técnica de XRD fueron utilizados para determinar las fases presentes en las aleaciones fabricadas y los parámetros de red de la celda unidad de la fase deseada.

### 2.2.3 Caracterización electroquímica

Para la caracterización electroquímica de las aleaciones desarrolladas y su posible aplicación en una batería de Ni-MH se utilizan diversas técnicas. Generalmente se evalúa el desempeño de un material desarrollado para baterías mediante estudios realizados en una celda electroquímica de laboratorio o directamente en baterías comerciales. Como se comentó anteriormente, se busca que una batería tenga mayor capacidad de carga eléctrica con el menor peso y volumen posible [3]. Para lograr esto, se evalúa la capacidad de las aleaciones mediante técnicas de estudio de la capacidad en función de la tasa de carga o descarga, análisis de la estabilidad cíclica, o análisis más complejos e indirectos como la espectroscopía de impedancia electroquímica. Para realizar estudios básicos que caractericen sólo un material en particular se debe recurrir a un dispositivo que permita aislar lo más posible la variable en estudio de las restantes, por lo que se utilizan celdas de laboratorio

#### 2.2.3.1 Celda de laboratorio

Para la caracterización de los materiales de los electrodos negativos, se utilizaron celdas de laboratorio diseñadas por investigadores de INIFTA (UNLP) y fabricadas conjuntamente con el Dr. Fabricio Ruiz del grupo Metalurgia del CAB. Las mismas están preparadas para trabajar con 3 electrodos: el electrodo de trabajo (ET) que es el electrodo a estudiar, y el contra-electrodo (CE) y electrodo de referencia (ER), encargados de cerrar el circuito de corriente y potencial respectivamente.

En la Figura 2.6 se muestra un diagrama esquemático de la celda, donde se aprecia que está constituida por tubos de vidrio interconectados, los cuales sirven para almacenar los electrodos de la celda y sumergirlos en el electrolito. Para la fabricación del ET se aumenta la superficie del material activo moliéndolo en mortero hasta un diámetro de partícula de 10-100 micrones. Posteriormente, el polvo obtenido se mezcla con una masa similar de carbón teflonado (CT) (ver método de preparación a continuación) [47], el cual sirve como soporte mecánico y a la vez conductor eléctrico. La mezcla resultante se fracciona un pequeños trozos y se deposita dentro de una matriz cilíndrica conteniendo en su interior una malla de Ni conectada a un alambre de Ni. Posteriormente se prensa con una determinada presión [48] para tener un electrodo con forma de disco. En la Figura 2.7 se muestra la matriz utilizada para la fabricación del electrodo de trabajo para una celda de laboratorio.

La preparación del CT consiste en colocar 3,5 g de carbón grafitizado (Vulcan XC-72) en 125 ml de agua destilada en agitación, luego agregar gota a gota 3,5 ml de solución de PTFE (teflón) y posteriormente dejar en agitación durante 1 h. A continuación filtrar al vacío y secar en estufa a 100 °C por 12 h. Por último moler hasta que las partículas presenten un diámetro menor a 1 mm.



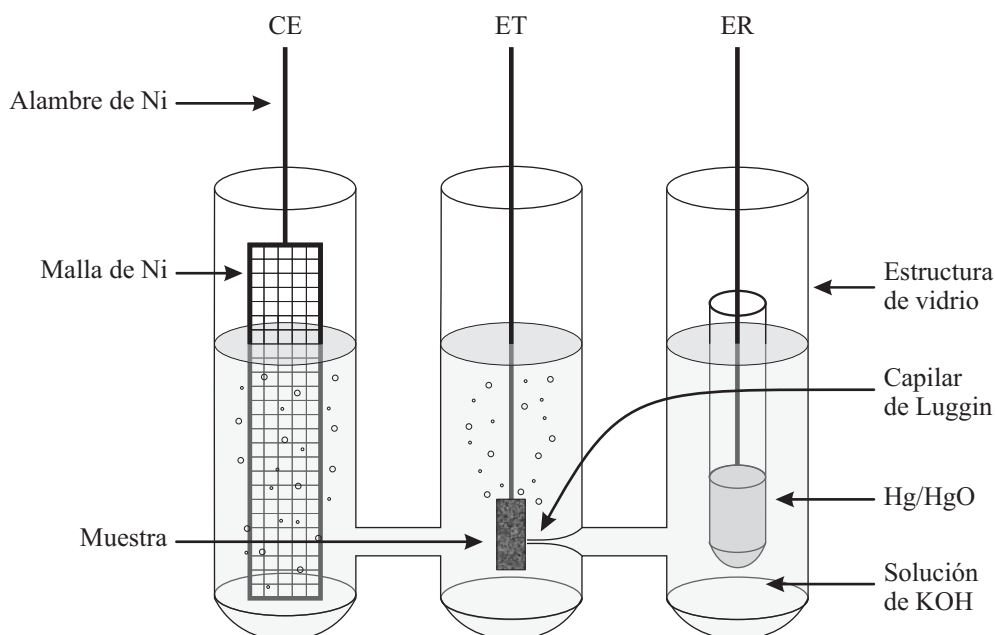


Figura 2.6. Celda de laboratorio para estudio de electrodos de batería.

Las celdas de laboratorio utilizan como CE una malla de Ni conectada a un alambre de Ni, el cual funciona como colector de corriente. Para caracterizar en forma independiente el electrodo de trabajo, debe asegurarse que el CE se encuentre en exceso de capacidad, brindando un área lo suficientemente grande como para que cuando se realicen estudios a elevadas corrientes no afecte al sistema.

En una celda de laboratorio no se acostumbra medir directamente el potencial entre el ET y el CE debido a que como se explicó anteriormente, existen caídas de potencial que dependen de la corriente de trabajo. Por tal motivo, para independizar el ET del CE se utiliza un electrodo de referencia estable y de confianza, capaz de mantener su potencial constante. En los experimentos realizados con celda de laboratorio se utilizó un ER de mercurio/óxido de mercurio (Hg/HgO), el cual se vincula al tubo del ET mediante un fino capilar (capilar de Luggin) que permite disminuir errores por caída óhmica. El potencial del electrodo de Hg/HgO referido al electrodo normal de hidrógeno (NHE) está determinado por la ecuación (2.2) [4, 49], donde  $(OH^-)$  es la concentración de oxhidrilos de la solución utilizada como electrolito.

$$E^0 (V) = 0,0986 - 0,0591 \log(OH^-) \quad (2.2)$$

### 2.2.3.2 Ciclado de carga-descarga

Como se comentó anteriormente, el ciclado de carga-descarga es una de las técnicas que más se utilizan para caracterizar el material activo, el electrodo o directamente una batería. Esta consiste en realizar la carga y descarga completa de una batería en condiciones controladas. Generalmente se fijan las corrientes que se utilizarán para el ciclo y luego se ajustan las condiciones, esto generalmente es un determinado tiempo para la carga y un dado potencial para la descarga. Para la carga se utiliza un tiempo mayor a equivalente para obtener la máxima  $C_d$ , o sea se la sobrecarga en un porcentaje estipulado de manera de asegurar la carga completa de la celda. En cambio, para la descarga generalmente se realiza la



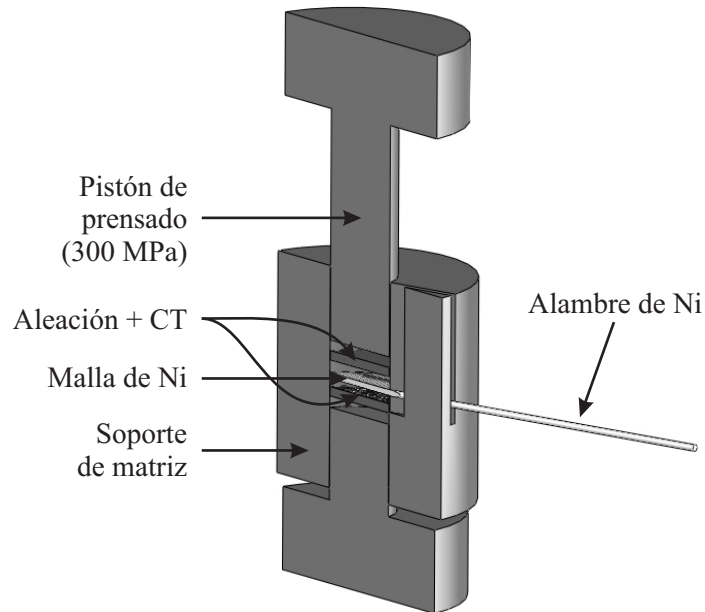


Figura 2.7. Prensado de electrodo en matriz

finalización cuando el potencial vs. NHE del electrodo en estudio es menor (en valor absoluto) a un potencial prefijado. Existen muchos métodos de carga para las baterías [3, 5, 8], como por ejemplo corriente constante o pulsada, carga por tiempo o por variación de potencial, carga lenta, media o rápida, sin embargo, para la mayoría de los estudios realizados en la presente tesis, se ha estandarizado realizar cargas a corriente constante, a baja tasa de carga y por un período de tiempo que haga exceder la carga entregada en un 20 % a la capacidad nominal de descarga ( $C_n$ ).

### 2.2.3.3 Capacidad en función de tasa de descarga

Otra técnica que brinda información importante del desempeño de material estudiado es la variación de la capacidad en función de la corriente de descarga, la cual se denomina “rate capability”. Como se definió en 1.2.3, la capacidad de descarga ( $C_d$ ) de una celda expresa la cantidad total de electricidad involucrada en la reacción química y se define en términos de coulombs o ampere-hora.

$$C_d(\text{mAh}) = I_d(\text{mA})t_d(\text{h}) \quad (2.3)$$

reordenando (2.3), la corriente de descarga es

$$I_d(\text{mA}) = \frac{C_d(\text{mAh})}{t_d(\text{h})} \quad (2.4)$$

Análogamente, se puede utilizar el término tasa de descarga ( $T_d$ ) como la corriente de descarga que resulta de la relación entre la  $C_n$  y un determinado tiempo de descarga. Por ejemplo, una batería descargada a una tasa de  $0,1C_n$  o  $C_n/10$  requiere una corriente tal que descargue la batería en aproximadamente 10 horas, mientras que una  $T_d$  de  $2C_n$  produce la descarga de la celda en 0,5 horas. Valores típicos para las  $T_d$  están entre  $0,1C_n$  y  $5C_n$ .

### 2.2.3.4 Equipamiento

Dentro del edificio Daniel Esparza del CAB se cuenta con un galvanostato de fabricación nacional denominado ADYCON M2.0, el cual cuenta con 4 canales independientes, capaces de cargar y descargar celdas utilizando corrientes de hasta 100 mA. El rango de potencial medible está entre -2,7 V y 2,7 V. La programación de la corriente de trabajo se hace en forma manual directamente sobre el equipo, mientras que la cantidad de ciclos y el potencial de corte ( $E_c$ ) para la descarga se pueden establecer mediante un software de PC. El equipo es bastante rígido y limitado en cuanto a la programación de mediciones con variaciones dinámicas de parámetros, pero es adecuado para realizar estudios de estabilidad cíclica y “rate capability” en celdas de laboratorio [49].

### 2.2.4 Espectroscopía mecánica

La técnica de espectroscopía mecánica (EM) consiste en exponer un material a una pequeña deformación elástica periódica. La deformación puede ser por tensión, compresión o flexión pero las deformaciones torsionales son las más prácticas porque tienden a producir una respuesta lineal más fácilmente. En otras palabras, la deformación se puede describir como una función lineal de la fuerza aplicada o tensión. La siguiente relación, conocida como Ley de Hooke, expresa en forma analítica el proceso:

$$\sigma = M^e \cdot \varepsilon \quad (2.5)$$

El coeficiente  $M^e$  es una constante llamada módulo elástico y depende del tipo de tensión aplicada y del material. La inversa de  $M^e$  se denomina “compliance” y se la representa con  $J$  ( $J = 1/M^e$ ). El módulo se mide en función de la frecuencia de la deformación y/o de la temperatura del experimento. El módulo es generalmente un número complejo, porque cuando la tensión aplicada es sinusoidal (se aplica una sola frecuencia en función del tiempo) la deformación puede retrasarse en el tiempo. Este retraso temporal de la respuesta del material a una tensión (o deformación) se denomina relajación y es una característica propia de los materiales anelásticos. En la Tabla 2.1 se puede ver una comparación entre un material elástico ideal y un material anelástico [50].

La relajación anelástica es un reflejo de la disipación de la energía mecánica en el seno del material, debida a procesos microestructurales. Así, el comportamiento anelástico es en realidad un comportamiento viscoelástico, en el cual la parte viscosa del proceso conlleva la disipación en forma de calor de la energía mecánica suministrada al material.

*Tabla 2.1. Comparación entre un material elástico ideal y un material anelástico.*

Material elástico ideal	Material anelástico
Para cada tensión aplicada corresponde un único valor de equilibrio de deformación (y viceversa)	Para cada tensión aplicada corresponde un único valor de equilibrio de deformación (y viceversa)
El material responde a la tensión (o deformación) aplicada alcanzando instantáneamente su valor de equilibrio.	El material responde a la tensión (o deformación) aplicada alcanzando su valor de equilibrio luego de un cierto tiempo.
La relación tensión-deformación es lineal	La relación tensión-deformación es lineal

La magnitud Fricción Interna (FI), definida también como  $Q^{-1}$ , es la relación entre la de energía disipada por ciclo, respecto de la energía elástica total, al hacer oscilar un material en forma periódica. Esta técnica permite identificar y caracterizar procesos microestructurales. Así, la medida de  $Q^{-1}$  y del módulo elástico dinámico ( $M^*$ ) del material en función de la temperatura o de la frecuencia mecánica de excitación, constituyen la técnica denominada espectroscopia mecánica.

Las principales causas que generan fenómenos observables por la técnica son:

- defectos puntuales: vacancias, átomos intersticiales y átomos sustitucionales.
- defectos lineales: dislocaciones.
- defectos superficiales: bordes de grano.
- transformaciones de fase: martensíticas, ferroeléctricas, precipitación, etc.

Expresando el fenómeno de FI en forma matemática, si a un material anelástico se le aplica una tensión periódica con frecuencia  $\omega$  y amplitud  $\sigma_0$ ,

$$\sigma = \sigma_0 \cos(\omega t) \quad (2.6)$$

entonces la respuesta (es decir, la deformación resultante  $\varepsilon$ ), será también periódica y de la misma frecuencia angular  $\omega$  ( $\omega=2\pi f$ , donde  $f$  es la frecuencia de excitación) que la de la tensión aplicada, aunque tendrá un desfase en el tiempo debido a la no instantaneidad de la respuesta, es decir

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cos(\omega t + \phi) \quad (2.7)$$

donde  $\varepsilon_0$  es la amplitud correspondiente a la deformación. Así, se define el valor de FI como la tangente del desfase entre la tensión aplicada  $\sigma$  y la deformación  $\varepsilon$  resultante, es decir  $Q^{-1}=\tan \phi$ . Realizando el cociente entre los valores instantáneos de tensión  $\sigma_0$  y deformación  $\varepsilon_0$  se obtiene el módulo elástico dinámico  $M^*$ , como se aprecia en la Figura 2.8.

Las técnicas experimentales utilizadas en espectroscopia mecánica se pueden clasificar, de acuerdo al valor de la frecuencia aplicada, como se detalla a continuación:

- Experiencias estáticas ( $f = 0$ )
- Experiencias dinámicas
  - bajas frecuencias:  $10^{-5} - 10$  Hz.
  - medianas y altas frecuencias:  $10 - 100$  Hz y  $10^3 - 10^5$  Hz respectivamente.
  - muy altas frecuencias:  $10^6 - 10^7$  Hz.

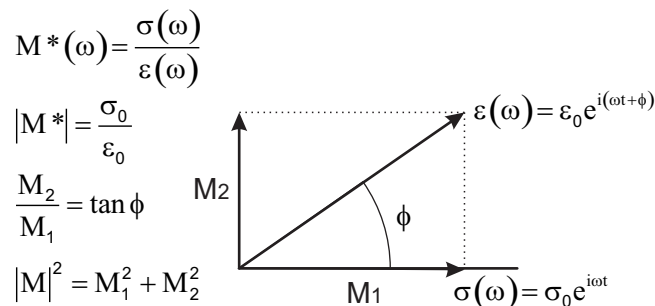


Figura 2.8. Diagrama fasorial de EM.

Para la medición de fricción interna, en este caso se utiliza un péndulo forzado subresonante de torsión, denominado “Charango II” [51], el cual se muestra en la Figura 2.9. Este dispositivo involucra un sistema mecánico y micromecánico de precisión, filtro mecánico exterior, sistema de producción y medición de alto vacío ( $10^{-7}$  mmHg), atmósfera controlada (He 40 kPa), circuitos de acondicionamiento de señal, adquisición de datos y cálculos.

En la Figura 2.9 se puede observar en forma detallada las partes del péndulo, donde:

- A. Probeta del material a ser ensayado.
- B. Eje de rotación. Tubo de 5 mm de diámetro, espesor de 0,1 mm y longitud de 400 mm.
- C. Sistema de calentamiento.
- D. Crióstato de evaporación y cámara isotérmica.
- E. Sistema de regulación de tensión del alambre de suspensión.
- F. Bobina de excitación del movimiento.
- G. Espejo.
- H. Sistema de deformación “*in-situ*”.
- I. Alambre de suspensión.
- K. Imán.

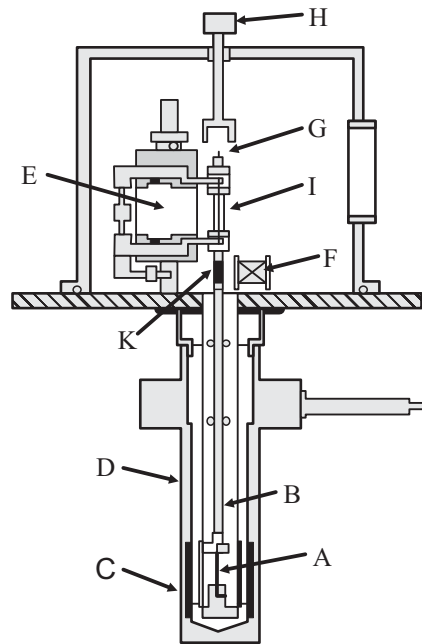


Figura 2.9. Péndulo de torsión forzado

El equipo permite hacer mediciones de fricción interna en función de temperatura, frecuencia, deformación o del tiempo, con las siguientes características:

- Frecuencia:  $10^{-5}$  a 10 Hz.
- Temperatura: 4 a 500K.
- Fondo de Fricción Interna:  $<10^{-4}$ .
- Estabilidad de temperatura:  $\pm 0,1$ K.
- Velocidades de calentamiento (o enfriamiento): 0,05 a 2 K/min.

La medida de la fricción interna y del módulo en torsión son provistos por un analizador de respuesta en frecuencia; que calcula la respuesta en frecuencia de las señales de excitación y detección sinusoidales  $\sigma$  y  $\epsilon$ , que él mismo entrega y recibe, según el esquema de la Figura 2.10 [51].

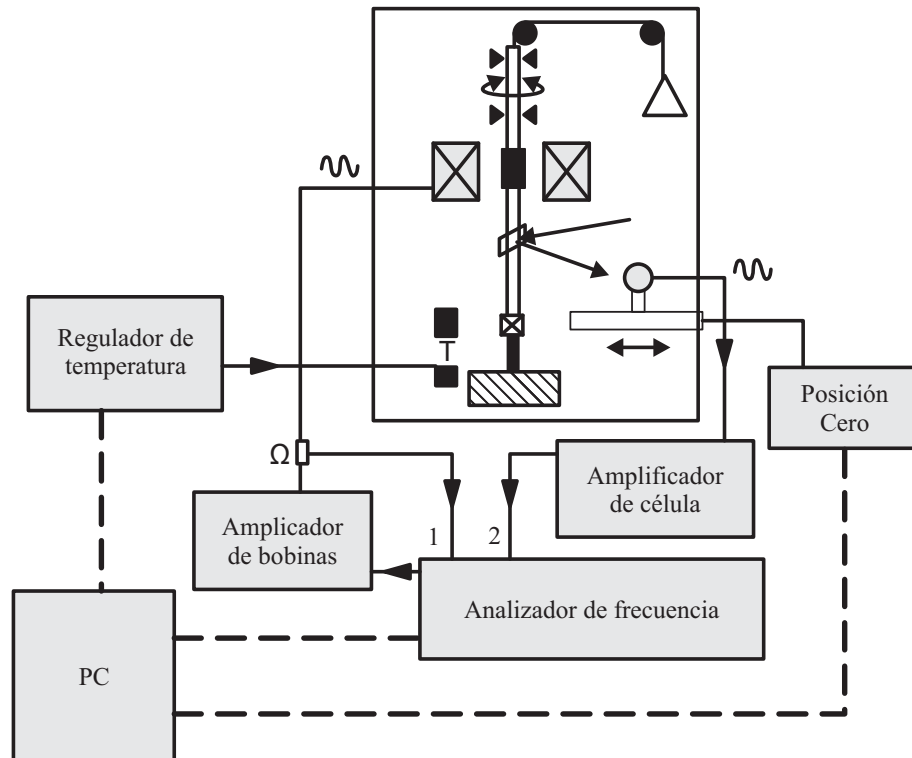


Figura 2.10. Esquema de equipos necesarios para medir en forma directa y automáticamente fricción interna y módulo de torsión.

Una fuente muy grande de imprecisión para las mediciones de baja frecuencia está dada por las vibraciones de la corteza terrestre (vert. 10 a 30 Hz y horiz. 1 a 10 Hz). Para evitar esto el péndulo está instalado sobre 3 patas estabilizadoras neumáticas marca Newport, que a su vez se colocan sobre una gran masa apoyada sobre arena fina, sistema que presenta una frecuencia de resonancia menor a 1Hz.

Para efectuar las mediciones se provoca el movimiento oscilatorio de la probeta A mediante una señal en las bobinas F que actúan sobre el imán J, introduciendo un torque sinusoidal (con frecuencia angular  $\omega$ ) que induce una deformación elástica sinusoidal en la muestra.

## Capítulo 3. Aleaciones base LaNi<sub>5</sub>

### 3.1 Caracterización de la aleación LaNi<sub>4,7</sub>Al<sub>0,3</sub>

#### 3.1.1 Introducción

Como se comentó en el capítulo 1.2.4, las aleaciones de electrodos negativos actualmente utilizadas en baterías comerciales son de tipo AB<sub>2</sub> o AB<sub>5</sub>, donde la aleación base LaNi<sub>5</sub> de la clase AB<sub>5</sub> generalmente es sustituida por diversos elementos para mejorar el ciclo de vida, la resistencia a la corrosión del medio y el desempeño, según la aplicación y las condiciones de uso que se requiera. Una de las aleaciones absorbedoras de hidrógeno que ha sido ampliamente caracterizada para su aplicación en baterías y almacenadores gaseosos es LaNi<sub>4,7</sub>Al<sub>0,3</sub> [52-58]. El objetivo de esta sección es estudiar la aleación LaNi<sub>4,7</sub>Al<sub>0,3</sub>, fabricando la misma y comprobando su composición mediante técnicas metalográficas y cristalográficas, y determinando su comportamiento electroquímico y anelástico. Debido a la fragilidad que presenta la aleación LaNi<sub>4,7</sub>Al<sub>0,3</sub>, para asegurar la solidez de la muestra se realizó un sinterizado de la mezcla de polvo de aleación y polvo de Cu. Las características estructurales de la aleación LaNi<sub>5</sub> se pueden ver en la Figura 3.1.

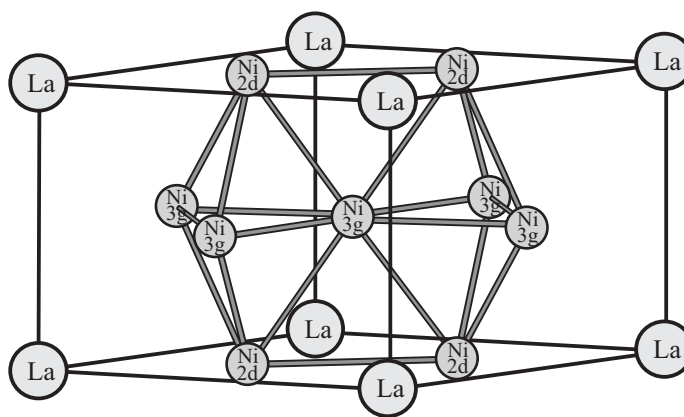


Figura 3.1. Estructura cristalina de LaNi<sub>5</sub>.

Este compuesto cristaliza en una estructura hexagonal CaCu<sub>5</sub> (grupo espacial P6/mmm) [59-61] donde los átomos de La ocupan las posiciones (1a) y los átomos de Ni se encuentran ocupando las posiciones (2d) y (3g). Los átomos de Al sustituyen solo a los átomos de Ni que se encuentran en las posiciones (3g). La sustitución de parte de Ni por Al, resulta en un aumento de los parámetros de red, descenso del plateau de presión y extensión de la durabilidad de los electrodos de baterías (resiste más ciclos de hidruración-deshidruración) debido a que disminuye la velocidad de corrosión [39, 52, 53].

### 3.1.2 Materiales y métodos

La aleación tipo AB<sub>5</sub> de composición LaNi<sub>4,7</sub>Al<sub>0,3</sub> se obtuvo por fusión de los elementos componentes, de pureza mayor que 99,9 % en un horno de arco eléctrico, dentro de un crisol de cobre refrigerado, con electrodo de tungsteno y bajo atmósfera de argón de alta pureza (99,998 %). El botón obtenido de LaNi<sub>4,7</sub>Al<sub>0,3</sub> fue dado vuelta y refundido dos veces para asegurar su homogeneidad.

Debido al deterioro que sufrirían los electrodos preparados con CT al ser sometidos a elevadas temperaturas (>350 K) en las experiencias de espectroscopía mecánica, se decidió prepararlos con polvo de Cu como soporte mecánico. Para esto se preparó polvo de aleación con tamaño de partícula ( $t_p$ ) < 125  $\mu$ m, obtenido por molienda en mortero en atmósfera de aire. Se mezcló 0,25 g de polvo de aleación con igual cantidad de polvo de Cu ( $t_p$  < 125  $\mu$ m) y se prensó (P = 400 MPa, T ambiente) en una matriz rectangular, obteniendo pequeñas barras de aproximadamente 20 mm de largo, 3 mm de ancho y 1 mm de espesor.

Las barras fueron envueltas en papel de Ta y encapsuladas al vacío en un tubo de cuarzo, para aplicarles un tratamiento térmico de sinterizado (T = 1000 °C, 18 h). Luego las barras se sometieron a desgaste y pulido metalográfico (hasta papel abrasivo 600) hasta que sus dimensiones resultaran adecuadas para medir FI. La masa de las muestras luego del desgaste y pulido resultó ser 0,25 g. Para el cálculo de la capacidad electroquímica se supuso una mezcla homogénea, por lo cual que se consideró 0,125 g de aleación AB<sub>5</sub>. Como se verá más adelante en los resultados de la caracterización del compuesto obtenido, las composiciones de la aleación y del Cu fueron afectadas por el sinterizado, resultando LaNi<sub>4,7-x</sub>Cu<sub>x</sub>Al<sub>0,3</sub> y Cu<sub>1-y</sub>Ni<sub>y</sub>. El compuesto obtenido se denominó IFAB5 por simplicidad.

Además, con el objetivo de determinar la contribución del Cu al compuesto en los resultados de módulo de corte y FI, se preparó una muestra de polvo de Cu puro sinterizando. El proceso consistió en colocar 6 g de polvo de Cu ( $t_p$  < 125  $\mu$ m) en una matriz cilíndrica de 20 mm de diámetro, luego prensar el polvo a 200 MPa y formar un disco. Posteriormente se recoció a 900 °C durante 21 horas en una atmósfera inerte y a continuación se cortó el disco en láminas de aproximadamente 1 mm de espesor y 3 mm de ancho. Las láminas fueron sometidas a pulido metalográfico (hasta papel abrasivo 600) y luego se las sometió a un ataque químico con ácido nítrico 60% durante aproximadamente 10 s.

La morfología de la muestra de Cu y la metalografía y cristalografía de las muestras hidruradas y sin hidrurar se estudiaron mediante SEM, microanálisis por EDS y XRD.

Para la hidruración electroquímica, se envolvieron las barras en una malla de Ni conectada a un alambre de Ni como colector de corriente. Las medidas electroquímicas se llevaron a cabo en una celda electroquímica de laboratorio (capítulo 2.2.3.1), utilizando una solución de KOH 7M a 23 °C como electrolito, usando una malla de Ni como contraelectrodo y Hg/HgO como electrodo de referencia. Se realizaron sucesivos ciclos de carga-descarga ( $I_c$  = -48 mA/g,  $I_d$  = 16 mA/g), cargando el electrodo de trabajo durante un tiempo que asegure aplicar 20% más de la  $C_n$ , y descargándolo hasta un potencial de -0,6 V. También se estudió la auto-descarga de la aleación cargando completamente el electrodo, dejándolo sin actividad por diferentes períodos de tiempo y posteriormente completando la descarga. El equipo utilizado para las experiencias electroquímicas fue el ADYCON M2.0 (capítulo 2.2.3.4).

Para la medición de fricción interna se utilizó el péndulo forzado subresonante de torsión “Charango II”, el cual se muestra en detalle en la Figura 2.9. Los resultados obtenidos

por esta técnica permiten identificar la disolución y precipitación de hidruros y constatar la presencia de dislocaciones introducidas por los ciclos electroquímicos de hidruración-deshidruración. Se realizaron mediciones a distintos valores de frecuencia y amplitud de excitación efectuándose barridos en temperatura. Los valores de frecuencia utilizados fueron muy inferiores al valor de la frecuencia de resonancia de la muestra, el cual resultó ser de 97 Hz.

Para la determinación de la cantidad de hidrógeno presente en la muestra luego de hidrurar, se utilizó el equipo Leco RH-404.

### 3.1.3 Caracterización metalográfica y cristalográfica.

#### 3.1.3.1 Estudio metalográfico

En la Figura 3.2 se observa una imagen de la muestra de Cu puro, donde no se alcanza a distinguir la morfología original de las partículas a causa del sinterizado, sin embargo se puede apreciar la porosidad remanente, resultante de las condiciones de prensado utilizadas.

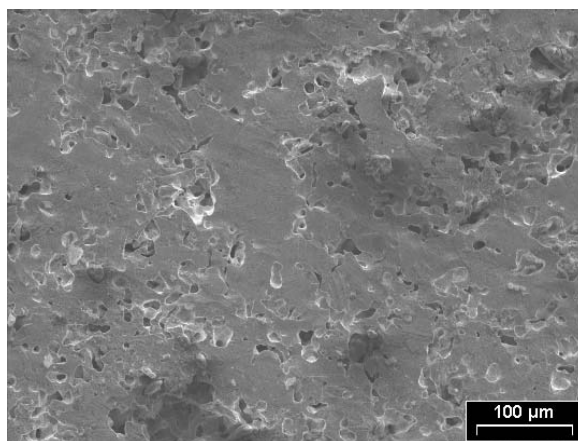


Figura 3.2. Imagen SEM de la muestra de Cu puro.

En la Figura 3.3 se observa una imagen global (a) y una ampliación de la zona rectangular marcada (b) del compuesto antes de ser hidrurado. Se pueden apreciar regiones bastante diferentes, donde las zonas con una superficie plana (1) pertenecen a las partículas de cobre, que al ser blando y dúctil permite que el pulido mecánico revele su forma, mientras que las zonas más oscuras y de bajo relieve (3) pertenecen a regiones donde se ubican las partículas de aleación, la cual es frágil y fácilmente desprendible del compuesto en el proceso de pulido. Además, existe una región intermedia (2) en la interfaz de las zonas (1) y (3), la cual presenta un espesor de algunas decenas de micrones.

En la Figura 3.4 se presentan imágenes de la muestra luego de ser sometida a 8 ciclos electroquímicos de carga-descarga. Puede apreciarse un notable cambio en la topografía de la superficie con respecto a la muestra no hidrurada, observando zonas donde todavía se aprecian partículas bien definidas pertenecientes al cobre, mientras que las demás zonas se encuentran en mayor o menor medida fragmentadas, debido al proceso de hidruración-deshidruración.



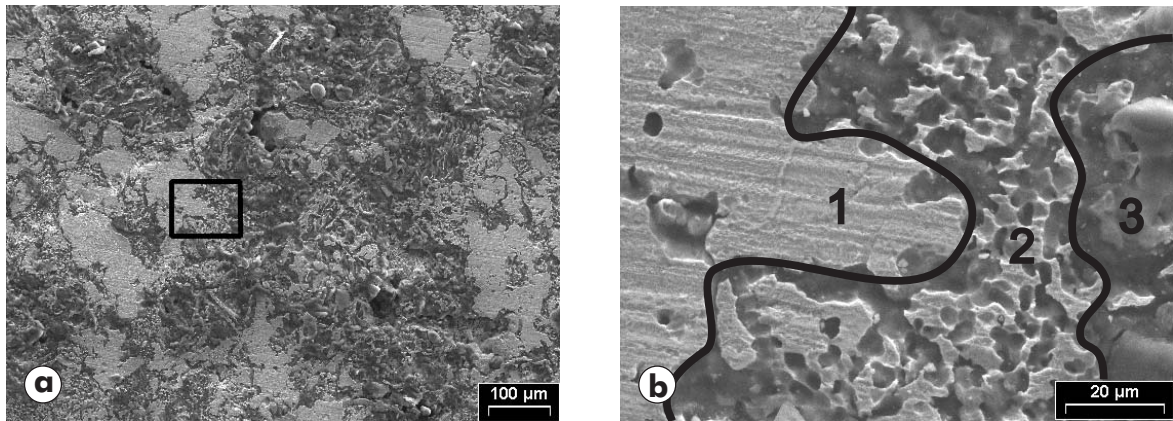


Figura 3.3. Imágenes del compuesto IFAB5 sin hidrurar.

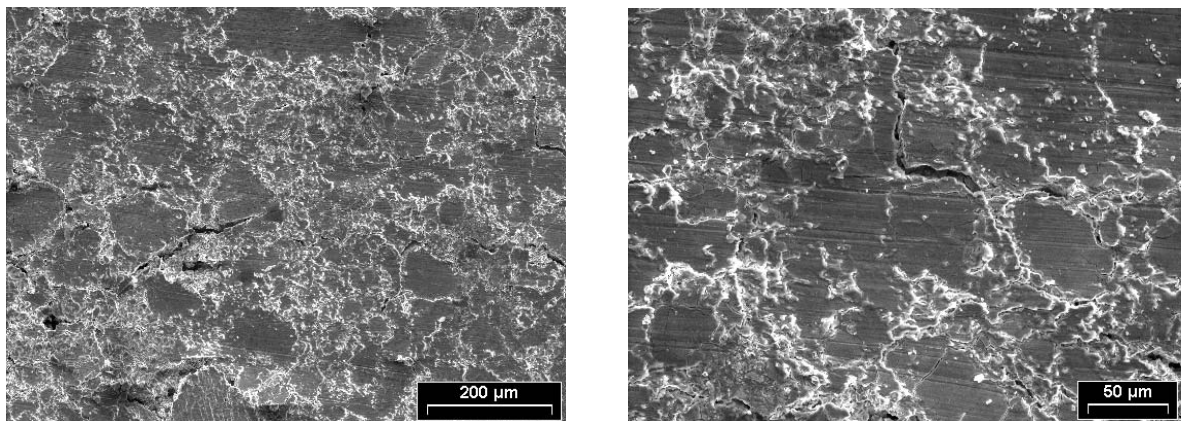


Figura 3.4. Fotos SEM del compuesto IFAB5 hidrurado.

En la Figura 3.5(a) se observa una ampliación de la zona hidrurada fragmentada (zona clara de Figura 3.4 y denominada como 3 en Figura 3.3), donde el material está fracturado debido a la expansión-contracción del proceso de hidruración-deshidruración. Se observan zonas claras (A), las cuales serían partículas de aleación inicial fragmentadas por la hidruración. En la Figura 3.5(b) se observa la imagen en modo retrodispersado, donde se pueden apreciar las grietas de la fragmentación (B); también se ve una zona más clara en la parte superior central (C), que corresponde a una depresión en la foto de la izquierda, perteneciente a un grano de cobre, el cual al no haberse hidrurado, no se fragmentó.

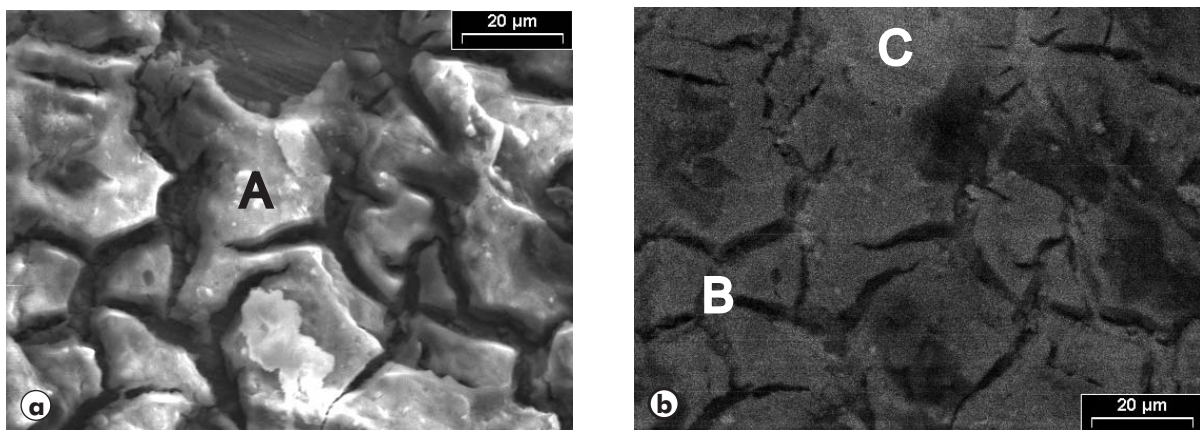


Figura 3.5. Detalle de la Figura 3.4 utilizando electrones secundarios (a) y retrodispersados (b).

En las Figura 3.6 se ven nuevamente imágenes del compuesto hidrurado, antes de ser sometido a FI, y se resaltan las zonas que fueron analizadas por EDS. En la Tabla 3.1 se muestran los resultados de la cuantificación elemental, en el cual no fue considerado el aluminio en el cálculo. Al observar las zonas 2 y 3, las cuales corresponden regiones de Cu, y al comparar con los resultados elementales se aprecia que parte del Cu ha sido reemplazado por átomos de Ni. Al observar el diagrama de fase binario de Cu-Ni [62] se distingue que el mismo no presenta compuestos intermetálicos por lo que pueden reemplazarse uno a otro en el sistema, formando una fase de solución sólida continua (Cu-Ni).

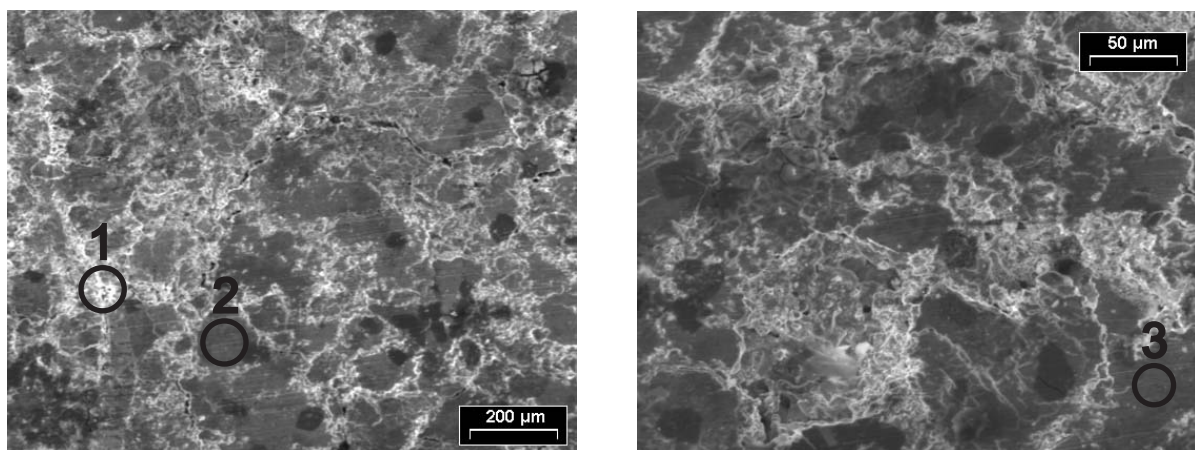


Figura 3.6. Imágenes SEM del compuesto antes de someterlo a fricción interna.

Tabla 3.1. Composiciones (%at.) de las zonas marcadas en la Figura 3.6.

Zona	Elemento	% atómico	Fase
1	La	18	La-Ni <sub>2,5</sub> Cu <sub>2,2</sub>
	Ni	44	
	Cu	38	
2	La	0	≈ NiCu <sub>3</sub>
	Ni	24	
	Cu	75	
3	La	0	NiCu <sub>2,46</sub>
	Ni	29	
	Cu	71	

En la Figura 3.7 se presenta una imagen SEM de la misma muestra, luego de haber sido hidrurada y caracterizada por FI. En la Tabla 3.2 se observan los resultados obtenidos mediante análisis EDS de las zonas marcadas con un círculo, donde tampoco fue considerado el aluminio en el cálculo.

La Tabla 3.2 muestra en las zonas 4, 5, 6 y 8 distintas fases del sistema La-Ni [63] donde el Ni se encuentra altamente sustituido por Cu. Particularmente en el sector 6 se aprecia una significativa sustitución de Ni por Cu.

El microanálisis realizado en la zona 7 (análisis puntual) demuestra una baja concentración de La, por lo que podría ser una partícula de Cu sustituida por Ni debido a la elevada interdifusión.

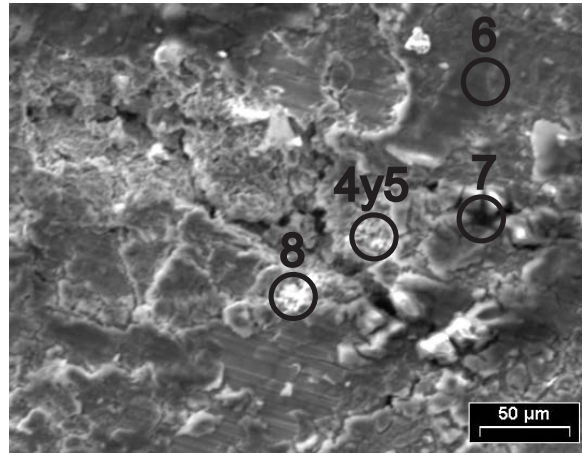


Figura 3.7. Muestra sometida a fricción interna.

Tabla 3.2. Composiciones (at%) de las zonas marcadas en la Figura 3.7.

Zona	Elemento	% atómico	Fase
4	La	28	LaNi <sub>1,2</sub> Cu <sub>1,36</sub>
	Ni	33,9	
	Cu	38,1	
5	La	28,4	LaNi <sub>1,17</sub> Cu <sub>1,35</sub>
	Ni	33,2	
	Cu	38,4	
6	La	14,9	LaNi <sub>2,8</sub> Cu <sub>2,9</sub>
	Ni	42,1	
	Cu	43,0	
7	La	1,7	≈ NiCu <sub>2</sub>
	Ni	32,7	
	Cu	65,6	
8	La	65,4	La <sub>4,5</sub> NiCu <sub>1,4</sub>
	Ni	14,4	
	Cu	20,2	

Los resultados del análisis realizado en la zona brillante y fragmentada denominada como 8, corresponden a una región muy rica en La. La elevada concentración de La, superior a la de la aleación base LaNi<sub>4,7</sub>Al<sub>0,3</sub>, podría indicar la presencia de hidróxido de lantano (La(OH)<sub>3</sub>) formado sobre las partículas de aleación al ser embebidas en el electrolito durante el ciclado electroquímico. Como se comentó anteriormente, en la cuantificación elemental no se consideró el aluminio ni el potasio (del electrolito), sin embargo los pequeños picos marcados en la Figura 3.8 confirman la presencia del elemento en el compuesto.

Willems y col. [64] han demostrado que la formación de cristalitas de La(OH)<sub>3</sub> en aleaciones como LaNi<sub>5</sub> o LaNi<sub>4</sub>Cu sucede en la interfaz metal-electrolito, aunque no está exclusivamente confinada a la capa superficial, ya que la formación de cristalitas de La(OH)<sub>3</sub> continúa hasta que se consume la totalidad de la aleación.



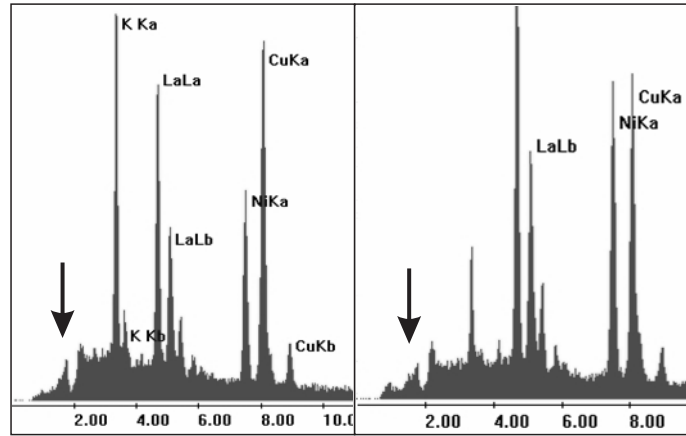


Figura 3.8. Espectro de energía de LaNi<sub>4.7-x</sub>Cu<sub>x</sub>Al<sub>0.3</sub>.

### 3.1.3.2 Determinación de la inter-difusión Cu-Ni

La Figura 3.9 muestra el ajuste de datos experimentales de valores de coeficientes de difusión de Ni en Cu a distintas temperaturas, obtenidos por Dutt y col. [65]. A partir de este ajuste, el valor obtenido del coeficiente de difusión de Ni en Cu para una temperatura de 1000 °C es  $D_{Ni \rightarrow Cu} = 450 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Utilizando una solución de la ecuación de difusión [66, 67], se puede obtener la ecuación (3.1).

$$x = 2 \sqrt{D_{Ni \rightarrow Cu} \cdot t} \quad (3.1)$$

siendo  $x$  la distancia recorrida por difusión y  $t$  el tiempo de recocido (18 h). De esta manera, se puede determinar que la interdifusión de Cu-Ni para el tiempo utilizado de recocido es  $x = 108 \mu\text{m}$ , lo que indica la posibilidad de que el fenómeno haya tenido lugar entre las partículas de Cu y de aleación, en concordancia con los datos obtenidos por EDS.

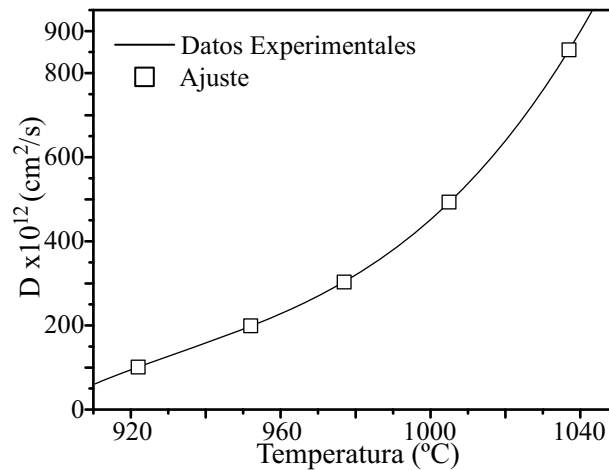


Figura 3.9. Ajuste del coeficiente de difusión de Ni-Cu vs.  $T$ .

Por otra parte, el Cu y el Ni pueden reemplazarse mutuamente en las fases LaNi<sub>5</sub> y LaCu<sub>5</sub> [68]. Dichas fases forman una región monofásica LaNi<sub>5-x</sub>Cu<sub>x</sub> ( $0 < x < 5$ ), formando una solución sólida continua.

### 3.1.3.3 Análisis cristalográfico

La Figura 3.10 muestra los patrones de difracción obtenidos a partir de polvo de muestra hidrurada y sin hidrurar. La aparición de la fase Cu<sub>3,8</sub>Ni en la muestra no hidrurada, con picos de intensidad relativa superiores a los de la fase LaNi<sub>5</sub>, confirma los cambios microestructurales producidos por el prolongado tratamiento térmico a elevada temperatura. En el patrón de difracción de la muestra hidrurada, además de los picos correspondientes a las fases de la muestra sin hidrurar, aparecen identificados los picos de la fase La(OH)<sub>3</sub>. Los picos de La(OH)<sub>3</sub> se pueden apreciar en el patrón de la muestra hidrurada como resultado de la corrosión causada por la presencia de la solución acuosa de KOH utilizada como electrolito [64]. En la parte inferior de la Figura 3.10, también aparecen como referencia la posición teórica de las diferentes fases identificadas.

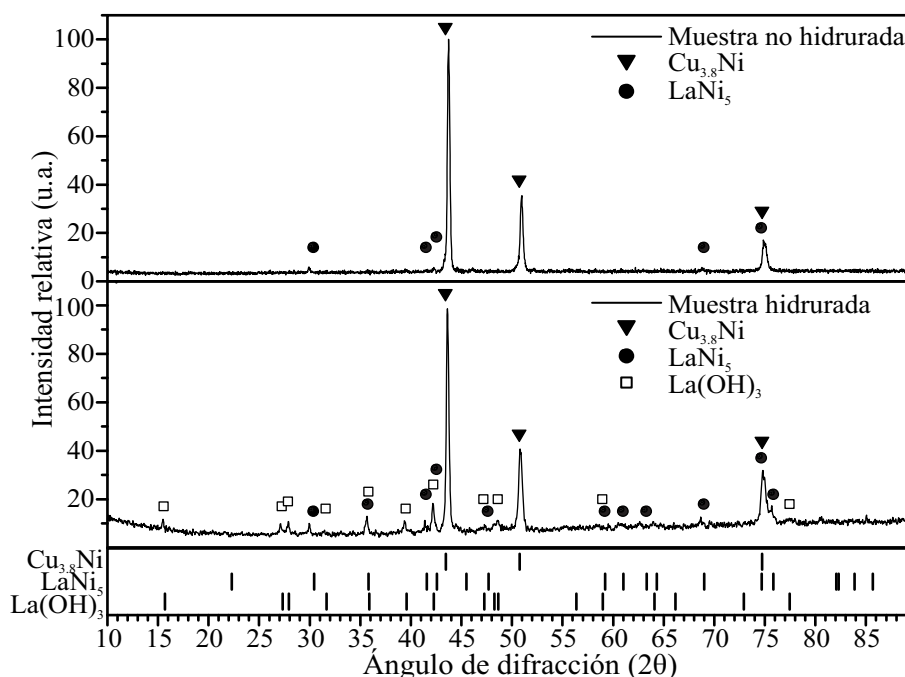


Figura 3.10. Resultados de XRD de electrodos antes y después de hidrurar

### 3.1.4 Caracterización electroquímica

En la Figura 3.11 se puede observar que la aleación tiene una  $C_d$  máxima de aproximadamente 130 mAh/g, la cual es baja con respecto a valores de capacidad reportados para esta aleación (230 mAh/g) [54,55]. En la figura se aprecia que la activación completa se alcanza en el primer ciclo, lo que constituye una característica importante para las aleaciones absorbedoras de hidrógeno [3]. La baja  $C_d$  obtenida puede atribuirse a la sustitución parcial que sufrió la composición de la aleación LaNi<sub>4,7</sub>Al<sub>0,3</sub> debido a la difusión en volumen del Cu y a la formación de La(OH)<sub>3</sub>.

En la Figura 3.12 se muestra el gráfico de la auto-descarga de la aleación a distintos tiempos de exposición del electrodo al aire. Se puede observar que tiene una alta auto-descarga y que a las 60 h el electrodo se encuentra totalmente descargado.

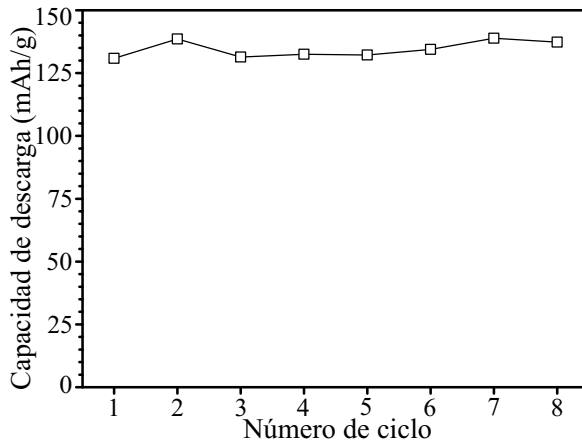


Figura 3.11. Capacidad de descarga de LaNi<sub>4,7-x</sub>Cu<sub>x</sub>Al<sub>0,3</sub>.

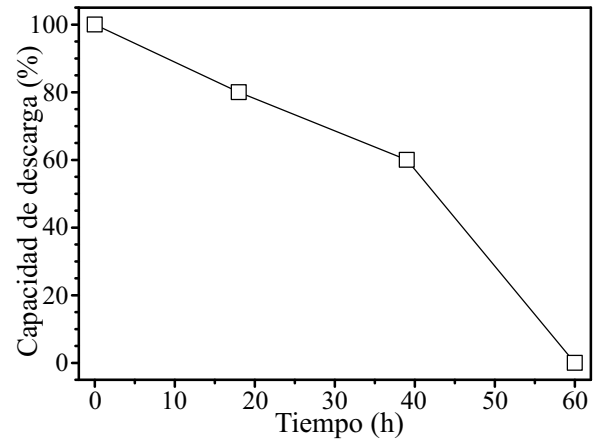


Figura 3.12. Auto-descarga de LaNi<sub>4,7-x</sub>Cu<sub>x</sub>Al<sub>0,3</sub>.

### 3.1.5 Mediciones de fricción interna

Para poder determinar la deformación ( $\varepsilon$ ) que sufre la muestra en el péndulo de fricción interna, se tiene en cuenta la ecuación (3.2) [69]

$$\varepsilon = \left( \frac{r}{l} \right) \theta \quad (3.2)$$

siendo  $l$  = longitud libre de la muestra;  $r$  = distancia máxima desde el centro al borde de la muestra en el plano normal al eje de torsión;  $\theta$  = ángulo de deformación en torsión.

El ángulo de deformación  $\theta$  se calcula a partir de la ecuación (3.3), la cual fue ajustada experimentalmente in-situ en el equipo

$$\theta = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 \quad (3.3)$$

donde  $a_0 = -4,5 \times 10^{-7}$ ;  $a_1 = 4,9018 \times 10^{-6}$ ;  $a_2 = 1,3373 \times 10^{-9}$ ;  $x = V_{ex}/(M^e \cdot G)$ ;  $M^e$  = módulo  $V_{ex}/V_{def}$ ;  $V_{ex}$  = tensión alterna de excitación del generador (V);  $V_{def}$  = tensión eficaz de deformación de la muestra (V);  $G$  = ganancia del amplificador del detector de posición.

Para las mediciones de FI, el péndulo de torsión trabaja estanco en una atmósfera de 20 kPa de Helio (He), como se mostró en la Figura 2.9 del capítulo 2.2.4. El primer estudio se realizó en la muestra de Cu puro a valores de frecuencia de 5 Hz y deformación de  $2,3 \times 10^{-5}$ . En la Figura 3.13 se muestran gráficos de FI y módulo vs. temperatura correspondientes al Cu puro, donde no se observan picos apreciables de fricción interna.

En la Figura 3.14 se presentan los primeros 3 calentamientos realizados en la aleación LaNi<sub>4,7-x</sub>Cu<sub>x</sub>Al<sub>0,3</sub> luego del proceso de hidruración realizado en una celda electroquímica. Como se puede apreciar en la figura, existe una diferencia importante en los tres calentamientos, pudiendo observar en el 2<sup>do</sup> y 3<sup>er</sup> calentamiento, un pico a aproximadamente 200 K que no aparece en el 1<sup>ro</sup>. Esto puede deberse a que al comenzar las experiencias se disminuyó la temperatura manualmente en forma drástica y debido a un error sistemático que presenta el equipo causado por la distancia entre la termocupla y la muestra, produce una histéresis en las mediciones. Como el primer y segundo calentamiento están incompletos se consideraron los resultados a partir del tercer ciclo.

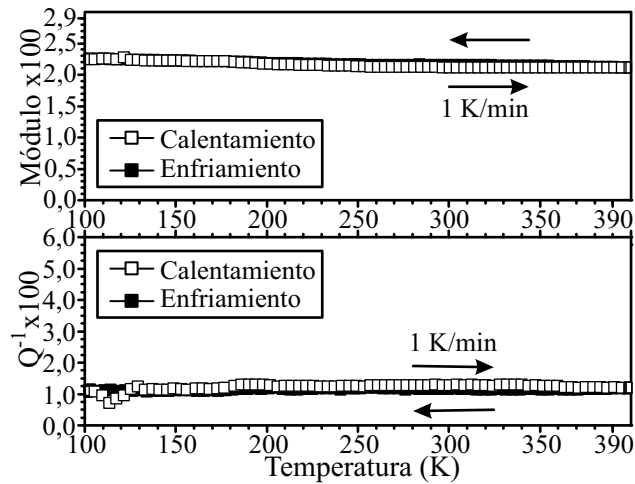


Figura 3.13. FI y módulo de corte de la muestra de Cu puro.

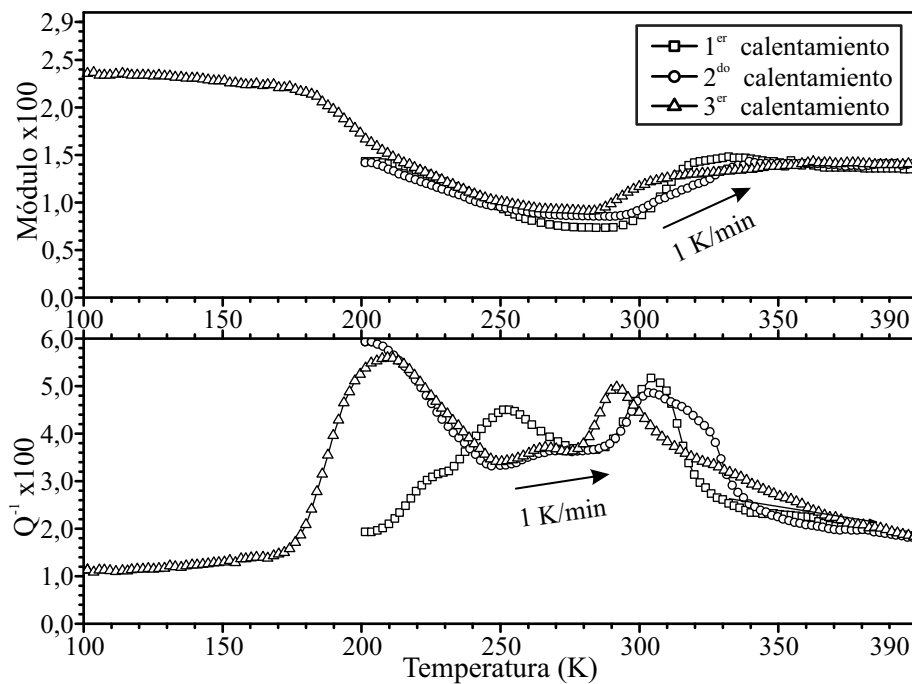


Figura 3.14. FI y módulo de los primeros 3 calentamientos efectuados luego de hidrurar.  $f = 5 \text{ Hz}$  y  $\varepsilon_0 = 2,2 \times 10^{-5}$ .

La Figura 3.15 muestra las mediciones de FI y del módulo de corte de las muestras antes y después de hidrurar, realizadas con una deformación de  $\varepsilon_0 = 2,9 \times 10^{-5}$  para la muestra sin hidrurar y  $\varepsilon_0 = 2,2 \times 10^{-5}$  para la muestra hidrurada. Las curvas de enfriamiento y calentamiento fueron obtenidas en una frecuencia de 1 Hz para la muestra no hidrurada y en 5 Hz para la muestra hidrurada. Los picos de FI y los escalones del módulo de corte que aparecen en los resultados correspondientes a la muestra hidrurada se deben a cambios microestructurales producidos en la aleación durante el ciclado electroquímico.

En las curvas de FI del calentamiento-enfriamiento de la muestra hidrurada (Figura 3.15) se observan 2 picos asimétricos, PF1  $\approx 200 \text{ K}$  y PF2  $\approx 280 \text{ K}$ . Debido a que los picos de FI aparecen luego del proceso de hidruración, estos picos son atribuidos a efectos relacionados con el ingreso de hidrógeno en la red.

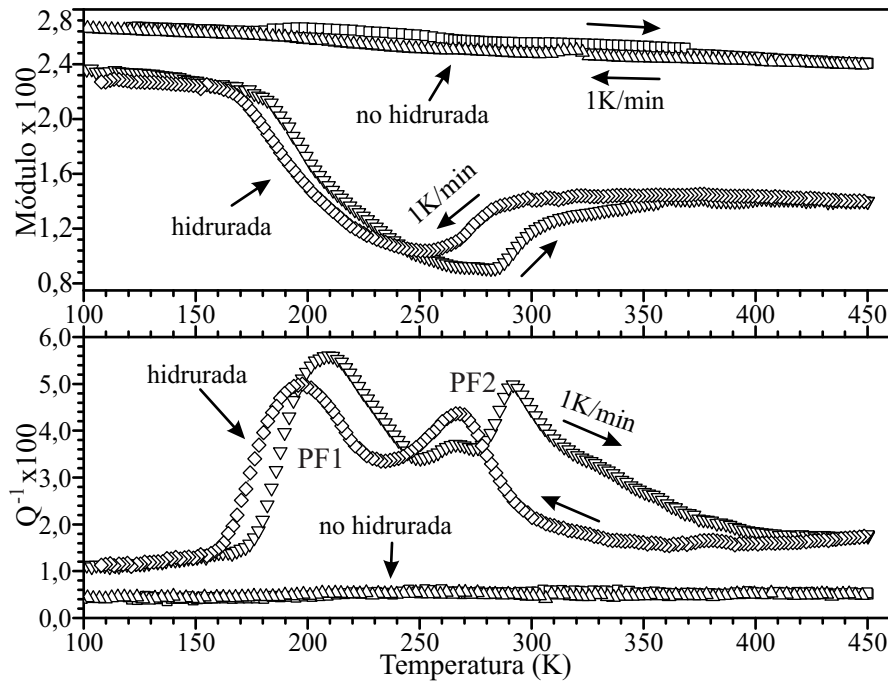


Figura 3.15. Fi y módulo en muestra antes y después de hidrurar.

Según resultados obtenidos y referenciados por Asano y col. [53], el proceso de hidruación conduce a la formación de dislocaciones de borde alcanzando valores de densidad de dislocaciones de  $10^{11}$ - $10^{12}$  líneas/cm<sup>2</sup> para la aleación LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub> y concentraciones de  $10^{-3}$  a  $10^{-1}$  vacancias para aleaciones de tipo AB<sub>5</sub>, lo que permitiría apreciar dichos fenómenos mediante la técnica de fricción interna. Sin embargo, en el rango de temperatura que se trabajó, no se aprecian los fenómenos relacionados con la elevada concentración de vacancias.

Considerando que el hidrógeno en el metal puede encontrarse en las fases  $\alpha$  y  $\beta$  ( $\alpha$  es la solución sólida formada por la aleación y el átomo de hidrógeno y  $\beta$  es la fase hidruro) es probable que los picos que aparecen en los experimentos de FI, solo en la muestra hidrurada, estén asociados a procesos relacionados con el ingreso, movimiento y egreso de hidrógeno en la red. El módulo anómalo observado en el rango de temperaturas en que aparece el pico PF2 ( $T_{PF2} \approx 280$ ) indicaría un fenómeno asociado a la transformación de fase  $\beta \leftrightarrow \alpha$ , donde ocurre la disolución/formación de hidruros. El pico PF1 podría atribuirse al mecanismo de arrastre de dislocaciones con hidruros segregados en sus núcleos y átomos de H alrededor del plano de deslizamiento de las dislocaciones [70].

Luego de las pruebas electroquímicas y de FI se determinó la presencia y cantidad de H<sub>2</sub> en el compuesto mediante un equipo comercial marca LECO modelo RH-404. El análisis de 3 muestras dio un contenido de aproximadamente 0,1 wt%, lo que confirmaría que efectivamente se está produciendo la disolución/formación de hidruros con el hidrógeno durante los ciclos de FI, ya que si así no fuera, con temperaturas de 450 K debería eliminarse todo el hidrógeno presente en la muestra.

### 3.1.6 Conclusiones

- La hidruación de la aleación AB<sub>5</sub> produce la fragmentación de las partículas de la aleación originando el aumento de dislocaciones. Estos efectos son apreciables con las mediciones de FI y módulo de corte.



- El cambio en la composición de la aleación LaNi<sub>4,7</sub>Al<sub>0,3</sub> debido a la sustitución de Ni por Cu durante el tratamiento térmico, afectó el desempeño electroquímico. La máxima capacidad de descarga alcanzada por el electrodo fue 130 mAh/g y se activó en el primer ciclo electroquímico.
- El pico PF1 se atribuye al mecanismo de arrastre de dislocaciones con hidruros segregados en sus núcleos y átomos de H alrededor del plano de deslizamiento de las dislocaciones.
- El pico PF2 corresponde a la disolución-formación de hidruros (transformación de fase  $\beta \leftrightarrow \alpha$ ).
- Posteriormente a los estudios electroquímicos y anelásticos, se detectó la presencia de 0,1 wt% de H<sub>2</sub> en la muestra.

### 3.2 Estudio de aleación con reducido contenido de Co

#### 3.2.1 Introducción

Como se comentó en el capítulo 1.2.4, las aleaciones de tipo AB<sub>5</sub> se basan en la aleación LaNi<sub>5</sub>. El Mischmetal es una mezcla natural de tierras raras que se utiliza como reemplazo del La debido a su bajo costo, sin afectar en forma significativa el desempeño electroquímico [17-19]. La presencia de Co como reemplazo de Ni también es importante debido a que disminuye la degradación que va sufriendo la aleación con los ciclos de carga-descarga, contrarrestando la oxidación y pulverización de la aleación [20, 21] y mejorando la difusión de hidrógeno en la aleación [53]. Sin embargo, en las aleaciones comerciales, tan solo el 10 wt% de Co constituye aproximadamente entre el 40 y 50% del costo total de la materia prima [71], por lo que se sustituye parcialmente por Mg, Cu, Fe, tratando de mantener las propiedades en el ciclado electroquímico [22, 23, 71].

El objetivo de esta sección es estudiar una aleación con composición hiperestequiométrica (AB<sub>5,04</sub>), similar a una típica aleación comercial, pero con reducido contenido de Co. Se muestran los resultados de la caracterización de la aleación LmNi<sub>4</sub>Co<sub>0,31</sub>Mn<sub>0,31</sub>Al<sub>0,42</sub>, estudiando además la influencia de las condiciones iniciales de la materia prima en la preparación de los electrodos.

#### 3.2.2 Procedimiento experimental

La aleación LmNi<sub>4</sub>Co<sub>0,31</sub>Mn<sub>0,31</sub>Al<sub>0,42</sub> (denominada AB505) se obtiene por fundición de los elementos constitutivos (pureza > 99,9%) dentro de un horno de arco eléctrico en atmósfera inerte de Ar, y es refundida al menos dos veces para asegurar su homogeneidad. El Lm (Lm: mischmetal rico en lantano) se obtiene mezclando La (>99,9%) con mischmetal rico en Cerio de manera de obtener una composición de 84 wt% La, 8 wt% Ce y balance con demás tierras raras, similar al Lm comercial chino [20]. Una fracción de la aleación se redujo en tamaño de partícula por molienda mecánica en atmósfera aire, durante 40 minutos en un molino de baja energía presente en la división Bajas Temperaturas, del CAB. Luego el polvo resultante fue tamizado en dos rangos de tamaños y permaneció en atmósfera de aire durante 14 días (superficie oxidada). Con este polvo se prepararon los electrodos 1 y 2. Otra fracción de la muestra que se usó para preparar los electrodos 3 a 5, se molió y tamizó en tres rangos de tamaño, usando aleación recientemente molida (asumiendo una superficie no oxidada). La

Tabla 3.3 muestra el tamaño inicial de partículas, el tiempo de exposición a la atmósfera de aire y la denominación de los cinco electrodos analizados.

*Tabla 3.3. Tamaño inicial de partículas y tiempo de exposición al aire de electrodos estudiados.*

Electrodo	$t_p$ ( $\mu\text{m}$ )	Exposición al aire (días)
AB505-1	$< 37$	14
AB505-2	$74 < t_p < 125$	14
AB505-3	$< 37$	0
AB505-4	$37 < t_p < 74$	0
AB505-5	$74 < t_p < 125$	0

Los electrodos negativos a utilizar en la caracterización electroquímica se fabricaron presionando el polvo de aleación resultante (100 mg) con igual cantidad de CT como soporte mecánico y eléctrico, junto con una malla de níquel conectada a un alambre de Ni usado como colector de corriente, dentro de una matriz cilíndrica de 11 mm de diámetro. Los electrodos obtenidos presentan la forma de discos de aproximadamente 11 mm de diámetro y 1 mm de espesor. Para las mediciones electroquímicas, los electrodos fueron sumergidos en una solución de KOH 8M a 23°C que se usó como electrolito. Como CE se utilizó una malla de Ni conectada a un alambre de Ni, y como ER se utilizó un electrodo de Hg/HgO.

Se llevaron a cabo varios ciclos electroquímicos de carga-descarga para verificar la activación, la  $C_d$  máxima y la estabilidad cíclica. La carga de los electrodos se realizó con una corriente de  $I_c = -100 \text{ mA/g}$  ( $C_n/3$ ) durante 4 h. Para la descarga, la corriente utilizada para el período de activación y estabilidad cíclica fue 100 mA/g, mientras que para mediciones de “rate capability” las tasas variaron entre  $C_n/10$  y  $3C_n$ . El potencial utilizado en todos los estudios para la finalización de la descarga del electrodo fue  $E_c = -600 \text{ mV}$ .

La estructura cristalina de la aleación absorbidora de hidrógeno AB505 fue examinada usando XRD. La morfología y microanálisis de los electrodos, antes y después de la hidruración, se estudió mediante SEM y EDS.

### 3.2.3 Caracterización metalográfica - cristalográfica

En la Figura 3.16 se observa el difractograma de rayos X correspondiente a la aleación AB505, que tiene una correspondencia directa con la estructura hexagonal de tipo CaCu<sub>5</sub>, la cual presenta el grupo espacial P6/mmm [72].

El patrón de difracción obtenido revela que la aleación es homogénea debido a la aparición de solo una fase (LaNi<sub>5</sub>) y en la Tabla 3.4 se encuentran resumidos los resultados correspondientes a los parámetros de red y volumen de la celda unidad de la aleación AB505; los cuales al ser comparados con los correspondientes a la aleación precursora LaNi<sub>5</sub> [72], permiten observar incrementos del orden de 0,35% y 1,35% en los parámetros de red  $a$  y  $c$  respectivamente, y una expansión de 2,2% en el volumen de celda unidad. De la comparación de estos resultados se puede determinar que la expansión de los parámetros de red que produce la sustitución de Ni por Co, Mn o Al [73-74] es superior a la reducción del volumen de la celda unidad que ocasiona el reemplazo de La por Lm (otras tierras raras como Ce, Pr o Nd) [74]. Para la aleación AB505 estudiada, el leve incremento de los parámetros de red, de

la relación  $c/a$  y del volumen de la celda unidad favorecerían la movilidad del hidrógeno en la red, lo cual causaría que la Ca y la respuesta en “rate capability” de la aleación AB505 sea mayor a la del LaNi<sub>5</sub>.

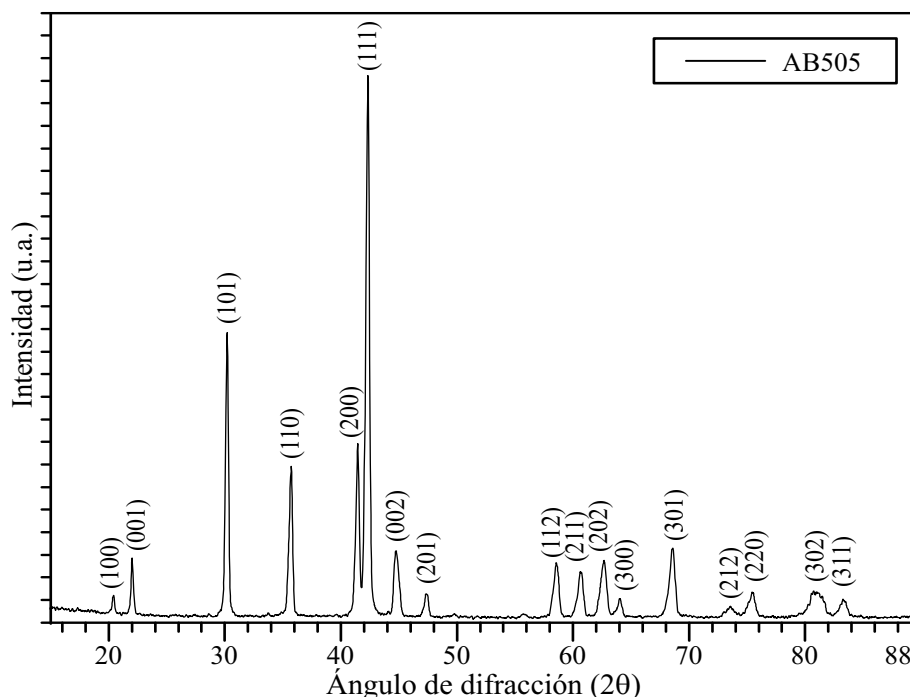


Figura 3.16. Patrón de difracción de AB505 (una sola fase homogénea tipo LaNi<sub>5</sub>).

Tabla 3.4. Parámetros cristalográficos de aleaciones

Aleación	Constantes de red			Volumen de celda (Å <sup>3</sup> )
	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$c/a$	
AB505	5,03	4,04	0,803	88,64
LaNi <sub>5</sub>	5,012	3,984	0,795	86,68

En la Tabla 3.5 se presentan los resultados obtenidos de las mediciones (Med) realizadas por EDS en la aleación AB505, antes (AH) y después (DH) de hidrurar, en dos zonas diferentes de la muestra (Z1, Z2), y se comparan con la composición nominal deseada. Dentro del error que presenta la técnica experimental, se puede apreciar una distribución homogénea de los componentes, lo que concuerda con el hecho de sólo haber detectado la presencia de la fase LaNi<sub>5</sub> por XRD.

La Figura 3.17 muestra imágenes SEM del electrodo AB505-4 antes de ser hidrurado, obtenidas por electrones secundarios (a) y retrodispersados (b). La Figura 3.18 muestra imágenes SEM del mismo electrodo, obtenidas por electrones secundarios (a) y retrodispersados (b), pero luego de 15 ciclos electroquímicos de hidruración/deshidruración.

En la Figura 3.17 se distingue la distribución de las partículas de aleación con el soporte de CT por el alto contraste de la imagen, mientras que en la Figura 3.18, al haberse fragmentado las partículas de aleación por los ciclos de hidruración/deshidruración, sumado a la contaminación del electrolito (KOH), ese contraste no es tan apreciable. En la Figura 3.18(b) se diferencia el fondo oscuro (CT), de las zonas de claridad correspondientes a la aleación realmente activa, absorbidora de hidrógeno y fragmentada por los ciclos de hidru-

ración/deshidratación

Tabla 3.5. Análisis elemental obtenido por EDS de la muestra AB505 antes y después de hidrurar.

Elemento	Composición deseada (wt%)	Med1 (wt%)	Med2 (wt%)	Med3 (wt%)
La	28,4	29,4	32	32,1
Ce	3,6	4,9	7,7	8,7
Pr	0,4	0,2	0,7	1,2
Nd	0,7	1,9	2,9	3,1
Ni	55,7	50,7	46,9	45,1
Co	4,4	4,5	4,6	4,5
Mn	4,1	4,1	4,3	4,4
Al	2,7	4,3	0,9	0,9
Estado	-	AH	DH, Z1	DH, Z2

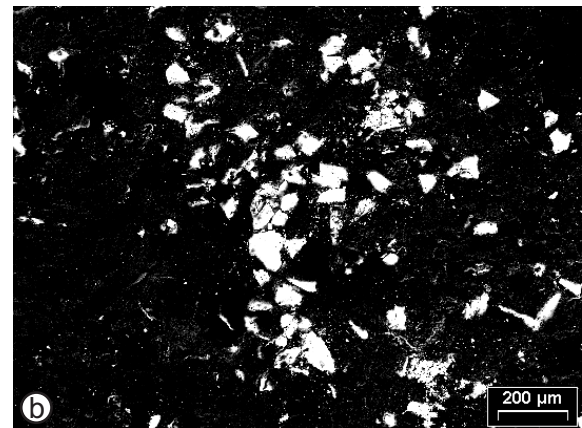
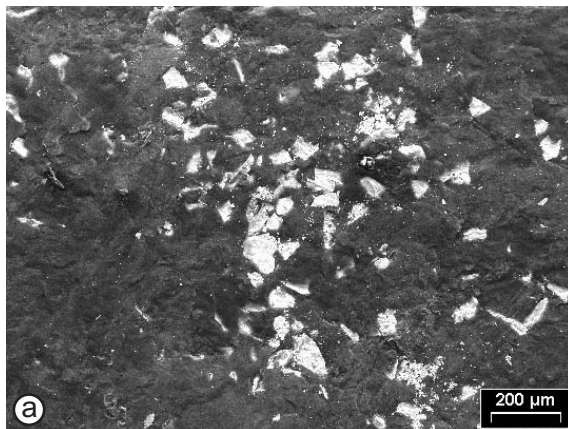


Figura 3.17. Imágenes de AB505-4 antes de hidrurar.

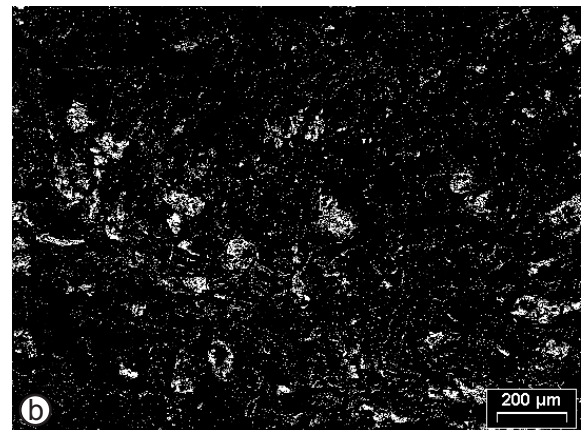
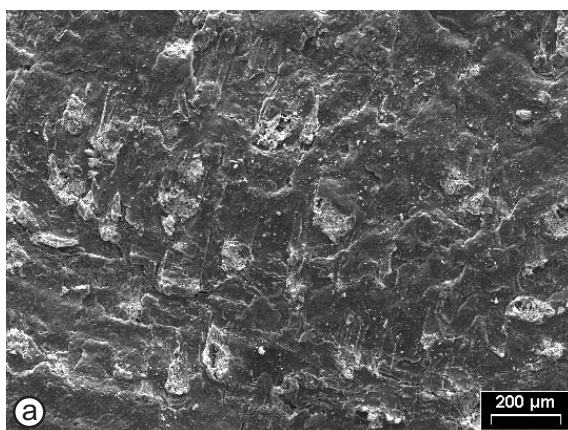


Figura 3.18. Imágenes de AB505-4 luego del ciclado electroquímico.

En la Figura 3.19 se muestra la morfología de las partículas de aleación antes (a) y después (b) de ser cicladas electroquímicamente. En la Figura 3.19(b) se aprecian las fracturas

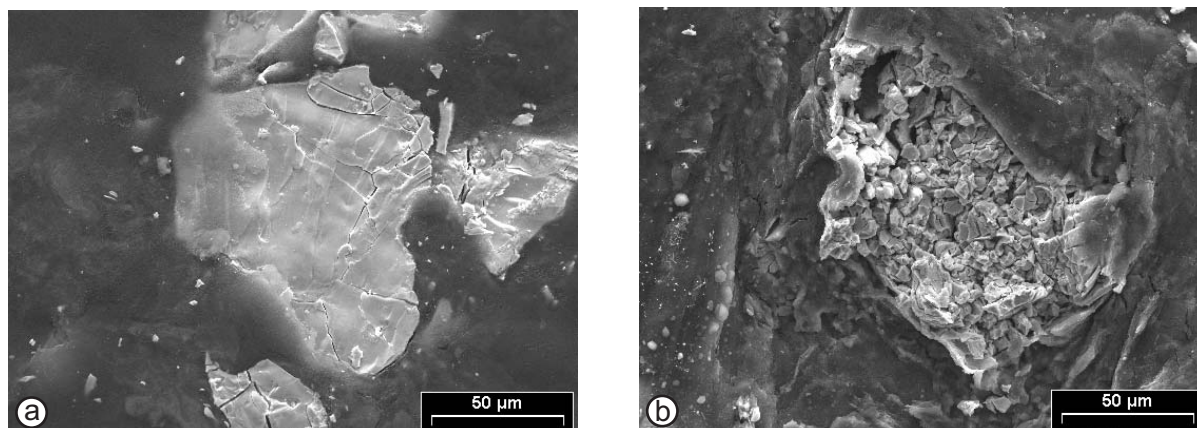


Figura 3.19. Partículas de aleación de AB505-4 antes (a) y después (b) de hidrurar.

causadas por la expansión/contracción del material debido a los procesos de hidruración-desidruración que ocurren en la aleación. En la partícula de aleación de la Figura 3.19(a) también se evidencian algunas fisuras (probablemente formadas durante el prensado del polvo de aleación para formar el electrodo) que indican la conocida fragilidad de estas aleaciones [75].

### 3.2.4 Caracterización electroquímica

La Figura 3.20 muestra la evolución de la  $C_d$  de los electrodos AB505 con el ciclado electroquímico, donde los mismos se activan en los primeros ciclos, constituyendo una característica importante de la aleación AB505 para uso comercial [76]. El electrodo AB505-4, formado con partículas entre  $37 < t_p < 74 \mu\text{m}$ , presenta la mayor capacidad en todo el estudio de estabilidad cíclica, alcanzando una  $C_d$  de 322 mAh/g en el ciclo 12 y de 297 mAh/g en el ciclo 60, lo que resulta en una reducción de la capacidad del 7,8%. Esta  $C_d$  máxima es mayor que la obtenida por Zhang y col. [20] en una aleación similar con una sustitución parcial de La por Mg, donde alcanzó una  $C_d$  máxima de 307 mAh/g; y es solo 3% inferior a la típica aleación con elevado contenido de Co ( $\text{LaNi}_{3,6}\text{Co}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Al}_{0,4}$ ) [20].

En la Figura 3.20 se observa que las aleaciones expuestas al aire presentan los valores de capacidad más bajos. La diferencia de  $C_d$  entre los electrodos realizados con aleación oxidada y no oxidada es del 12,7 % para  $t_p < 37 \mu\text{m}$  y 11,6% para  $74 < t_p < 125 \mu\text{m}$ . Esto muestra que la condición superficial de las partículas es determinante en la  $C_d$  máxima. También es importante destacar la dependencia entre  $C_d$  y tamaño de partícula, donde el electrodo con aleación molida y tamizada entre  $37 < t_p < 74 \mu\text{m}$  al momento de fabricarlo, obtuvo el mejor desempeño electroquímico, mientras que el preparado con  $t_p < 37 \mu\text{m}$  presenta el peor comportamiento. Si bien un menor tamaño de partículas conduce a tener mayor área disponible para las reacciones electroquímicas de adsorción de hidrógeno, también se favorece el proceso de oxidación [77, 78]. La baja capacidad que presentan los electrodos compuestos por partículas de menor tamaño indicaría que el proceso de oxidación tiene una mayor influencia.

La Figura 3.21 muestra las curvas de potencial de los electrodos AB505, referidas al ER de  $\text{Hg}/\text{HgO}$ , para las descargas del ciclo 15 del estudio de activación y estabilidad cíclica. También se graficó un equivalente del potencial de circuito abierto, como referencia para analizar cuánto se aleja el potencial del electrodo del  $E_0$  durante la descarga. Las curvas de

potencial son importantes porque permiten evaluar no solo la capacidad de descarga, sino también la variación que tiene el potencial de celda durante la descarga, destacando que potenciales más elevados y con menor variación indican mejor desempeño del electrodo, siendo esto una característica deseada para aplicaciones en baterías.

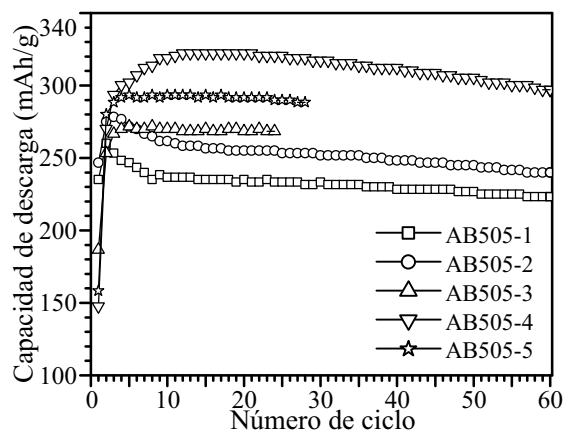


Figura 3.20. Ciclado electroquímico de los electrodos AB505.

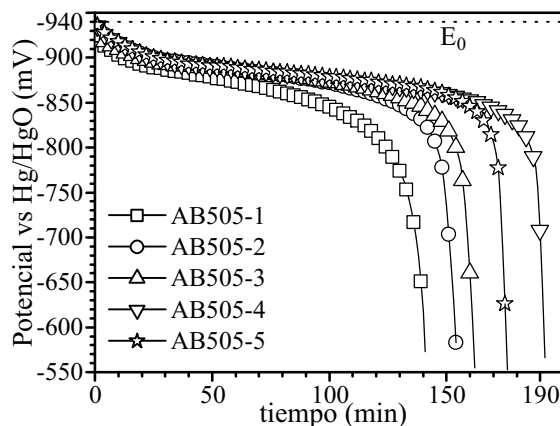


Figura 3.21. Voltaje de electrodos en función de la capacidad de descarga.

La Figura 3.22 presenta el comportamiento de la  $C_d$  en función de la  $T_d$  o “rate capability” (capítulo 2.2.3.3). En la Figura 3.22 se comparan los resultados de los electrodos elaborados con  $t_p$  entre 37 y 74  $\mu\text{m}$  y entre 74 y 125  $\mu\text{m}$ , ambos con aleación molida al momento de preparar el electrodo. En la figura se observa que para  $T_d$  hasta  $C_n/2$  la capacidad varía levemente, pero disminuye considerablemente para tasas mayores. La Tabla 3.6 muestra el porcentaje de reducción de la  $C_d$  referido al máximo obtenido ( $RC_d$ ), pudiendo apreciar que si bien para la  $T_d$  de  $3C_n$  el porcentaje de reducción es mayor para el electrodo AB505-4, de la Figura 3.22 también se observa que la  $C_d$  a una tasa de  $3C_n$  es similar para AB505-4 y AB505-5.

Tabla 3.6. Resultados del estudio de “rate capability”.

$T_d$	$RC_d$ (%)	
	AB505-4	AB505-5
$C_n/10$	0,5	0,0
$C_n/3$	0,0	0,3
$C_n/2$	0,0	0,8
$C_n$	3,6	3,2
$2C_n$	8,9	6,9
$3C_n$	15,0	11,3

Un estudio interesante para aplicaciones de uso no continuo es el análisis de la auto-descarga (AD), la cual indica la disminución de la capacidad por el sólo hecho de dejarla en reposo, sin carga. Para ese estudio, se carga totalmente la celda, se la deja un determinado período de tiempo y posteriormente se evalúa la  $C_d$  restante. En el electrodo AB505-4 se evaluó la AD a diferentes tiempos (Figura 3.24), observándose que si una vez cargada, la celda se deja en reposo durante 14 días, la  $RC_d$  es de 52,9 %. Se realizaron otras medidas de AD y el ajuste de los resultados experimentales permitió obtener la ecuación (3.14).



$$AD(\%) = 0,157t(h) \quad (3.4)$$

donde AD es la auto-descarga porcentual (porcentaje de reducción de Cd con respecto a la máxima obtenida) y t es el tiempo en horas. Utilizando la ecuación (3.4) y realizando una extrapolación, se puede determinar que la descarga total del electrodo se producirá en aproximadamente 27 días.

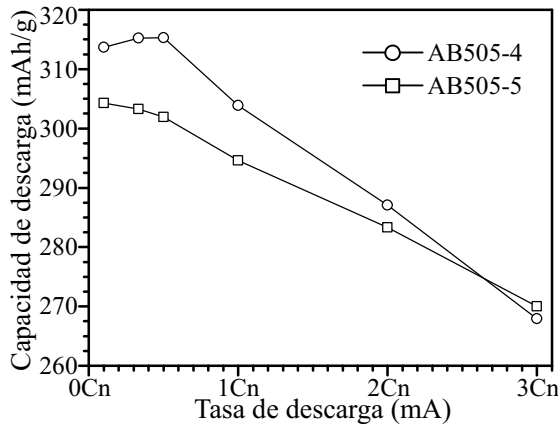


Figura 3.22. "Rate capability" de los electrodos AB505-4 y AB505-5

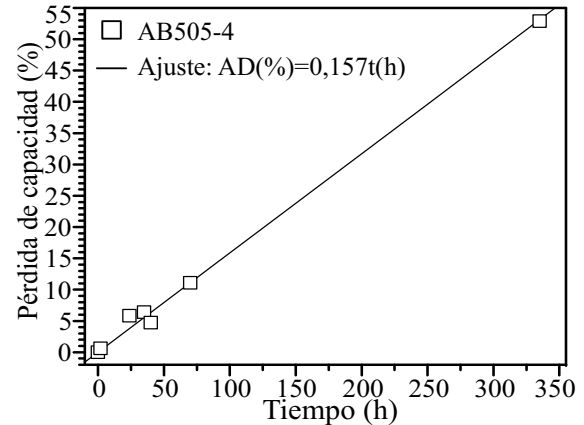


Figura 3.23. Auto-descarga del electrodo AB505-4.

### 3.2.5 Conclusiones

- El análisis de la estructura cristalina de la aleación absorbadora de hidrógeno  $\text{LaNi}_4\text{Co}_{0,31}\text{Mn}_{0,31}\text{Al}_{0,42}$  presenta una sola fase hexagonal y una distribución homogénea de los elementos constituyentes. La relación c/a de dicha fase, y el volumen de celda unidad son levemente superiores al valor del  $\text{LaNi}_5$  indicando una mayor absorción de hidrógeno, y en consecuencia una mayor capacidad de descarga.
- La capacidad electroquímica de descarga de los electrodos estudiados depende del tamaño de partícula inicial y de la condición superficial del polvo de la aleación durante la elaboración del electrodo.
- El bajo desempeño de los electrodos preparados con aleación de tamaño inicial de partículas inferior a  $37\ \mu\text{m}$  probablemente se deba a la formación de óxidos, proceso favorecido por el incremento del área específica de las partículas.
- El electrodo realizado con partículas de tamaño inicial entre  $37$  y  $74\ \mu\text{m}$ , sin exposición al aire, presenta el mejor desempeño de los electrodos analizados, alcanzando una capacidad máxima de descarga de  $322\ \text{mAh/g}$ , la cual es ligeramente superior ( $4,9\%$ ) al valor reportado en una aleación similar con una sustitución parcial de La por Mg ( $322\ \text{mAh/g}$  vs.  $307\ \text{mAh/g}$ ) y solo  $3\%$  inferior a una típica aleación con elevado contenido de Co.
- La aleación  $\text{LaNi}_4\text{Co}_{0,31}\text{Mn}_{0,31}\text{Al}_{0,42}$  presenta atractivas perspectivas para ser utilizada en electrodos comerciales debido al reducido contenido de Co y a los satisfactorios resultados obtenidos en estabilidad cíclica, "rate capability" y auto-descarga.

### 3.3 Estudio de la sustitución parcial de La por Mg en la aleación LaNi<sub>3,8</sub>Co<sub>0,3</sub>Mn<sub>0,3</sub>Al<sub>0,4</sub>

#### 3.3.1 Introducción

En los últimos años, se ha investigado mucho en tratar de minimizar la cantidad de Co en las aleaciones de tipo AB<sub>5</sub> debido principalmente a la incidencia en el costo final de la batería [20, 22, 71, 79-84]. Además, varios investigadores [20, 22, 23, 71, 82-84] están analizando el agregado de pequeñas cantidades de Mg para disminuir los efectos de reducción de capacidad y empeoramiento de estabilidad cíclica que se produce con la reducción de Co, reportando en sus resultados que el reemplazo de parte de La o Mm (Mischmetal) por Mg mejora el desempeño electroquímico.

En esta sección del trabajo se propuso investigar la influencia de distintas proporciones de La y Mg, en una aleación similar a la estudiada en la sección anterior. Para esto se analizaron las propiedades electroquímicas de los electrodos preparados con las aleaciones La<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Ni<sub>3,8</sub>Co<sub>0,3</sub>Mn<sub>0,3</sub>Al<sub>0,4</sub> para x: 0-0,20.

#### 3.3.2 Materiales y métodos

Las aleaciones resultantes de la fusión de elementos como Mg, Ni, Co, en un horno de arco o inducción, resultan deficientes en la estequiometría obtenida debido a la elevada presión de vapor del Mg y alto punto de fusión de los componentes mayoritarios, por lo que algunas técnicas recurren a colocar excedentes estimados en las cantidades de Mg para compensar evaporaciones. Luego de varios intentos fallidos de conseguir las estequiometrías deseadas, se recurrió primeramente a obtener las aleaciones madre La<sub>(1-x)</sub>Ni<sub>3,8</sub>Co<sub>0,3</sub>Mn<sub>0,3</sub>Al<sub>0,4</sub> (x = 0; 0,05; 0,10; 0,15 y 0,20) por fundición de los elementos constitutivos (pureza > 99,9 %) en un horno de inducción con crisol de nitruro de boro (BN) bajo atmósfera inerte de Ar; para asegurar la homogeneidad de las muestras, las mismas fueron cambiadas de orientación y refundidas dos veces. Posteriormente se completaron las aleaciones buscadas incorporando a cada aleación madre su correspondiente contenido de Mg en molino de baja energía modelo Uni-Ball-Mill II. Se colocaron en la cámara de trabajo de acero inoxidable del molino, 6 bolas ferromagnéticas junto con las cantidades necesarias de aleación madre y Mg, de manera de mantener una relación de masas entre bolas y aleación de aproximadamente 40:1. Posteriormente a realizar vacío y purgar 3 veces con atmósfera de Ar el interior de la cámara, se efectúa la molienda durante 55 h a temperatura ambiente y a una velocidad de rotación de 140 rpm. En la Tabla 3.7 se resume la composición de cada aleación buscada y la nomenclatura utilizada en el trabajo para cada muestra.

Tabla 3.7. Nomenclatura de las aleaciones.

Nombre	Composición
Mg000	LaNi <sub>3,8</sub> Co <sub>0,3</sub> Mn <sub>0,3</sub> Al <sub>0,4</sub>
Mg005	La <sub>0,95</sub> Mg <sub>0,05</sub> Ni <sub>3,8</sub> Co <sub>0,3</sub> Mn <sub>0,3</sub> Al <sub>0,4</sub>
Mg010	La <sub>0,9</sub> Mg <sub>0,1</sub> Ni <sub>3,8</sub> Co <sub>0,3</sub> Mn <sub>0,3</sub> Al <sub>0,4</sub>
Mg015	La <sub>0,85</sub> Mg <sub>0,15</sub> Ni <sub>3,8</sub> Co <sub>0,3</sub> Mn <sub>0,3</sub> Al <sub>0,4</sub>
Mg020	La <sub>0,8</sub> Mg <sub>0,2</sub> Ni <sub>3,8</sub> Co <sub>0,3</sub> Mn <sub>0,3</sub> Al <sub>0,4</sub>

La estructura cristalina se examinó usando XRD, y la morfología y composición de los electrodos antes de la hidruración se estudió mediante SEM y microanálisis EDS.



Para la caracterización electroquímica se fabricaron electrodos negativos prensando a 300 Mpa polvo de aleación resultante luego de la molienda (100 mg) con igual cantidad de CT como soporte mecánico y eléctrico junto con una malla de níquel conectada a un alambre de Ni usado como colector de corriente, dentro de una matriz cilíndrica de 11 mm de diámetro. Los electrodos obtenidos presentan la forma de disco de aproximadamente el mismo diámetro y 1 mm de espesor. Como CE se utilizó una malla de Ni conectada a un alambre de Ni, y como ER se utilizó un electrodo de Hg/HgO. Los tres electrodos fueron sumergidos en una celda conteniendo solución de KOH 8M a 23 °C como electrolito.

A cada electrodo se le realizaron 50 ciclos electroquímicos de carga-descarga, incluidos entre los ciclos 31 y 46 los del estudio de la  $C_d$  en función de la tasa de descarga. La corriente de carga utilizada en todos los experimentos fue  $I_c = -100$  mA/g. El tiempo de carga fue de 4 h para los primeros ciclos de activación y posteriormente se adaptó para que corresponda a una carga del 120% de la  $C_n$  que presentaba la aleación. La corriente de descarga demandada para los periodos de activación y estabilidad cíclica fue 50 mA/g y en los estudios de “rate capability” las  $T_d$  variaron entre  $C_n/10$  y  $5C_n$ . El potencial de corte fijado para la descarga en todos los experimentos fue  $E_c = -600$  mV.

### 3.3.3 Caracterización cristalográfica

En la Figura 3.24 se grafican los difractogramas de rayos X correspondientes a las aleaciones fabricadas. Los mismos tienen una correspondencia directa con la estructura hexagonal de tipo  $CaCu_5$ , la cual presenta el grupo espacial  $P6_3/mmm$ .

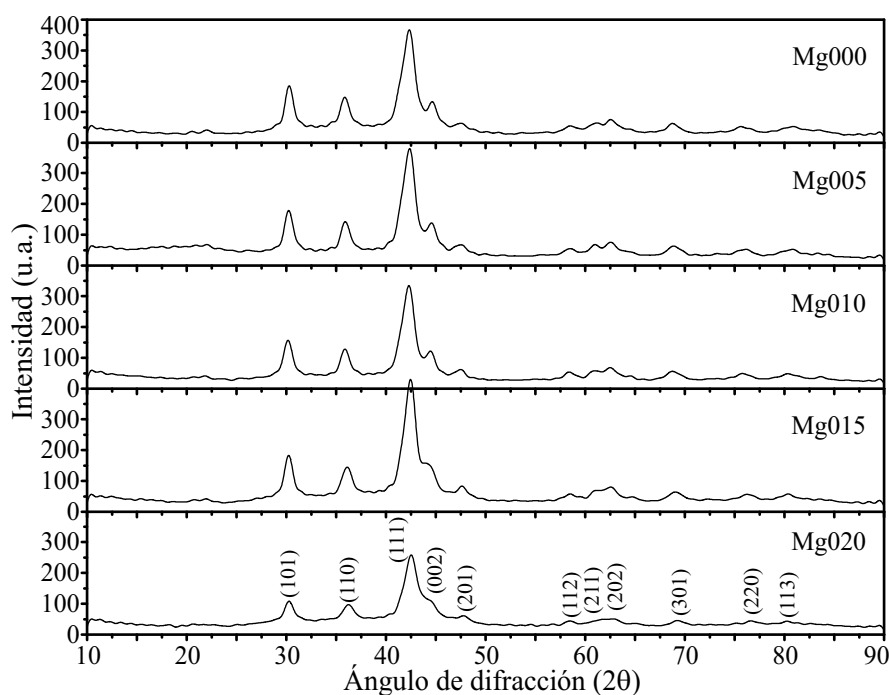


Figura 3.24. XRD de las aleaciones antes de hidrurar.

Los patrones de difracción obtenidos revelan que la aleación es homogénea debido a la aparición de solo una fase (LaNi<sub>5</sub>) y en el difractograma correspondiente a la aleación Mg020 se hace referencia a los distintos planos de difracción. En la Tabla 3.8 se encuentran resumidos los resultados correspondientes a los parámetros de red y volumen de la celda unidad de

cada aleación según la cantidad de Mg. Se puede apreciar que aunque el parámetro de red  $c$  aumente con el contenido de Mg, la red sufre una contracción en el parámetro  $a$ , obteniendo finalmente una disminución del volumen de la celda unidad con el aumento de Mg, lo que indicaría una reducción del espacio disponible para el H en la red.

### 3.3.4 Caracterización SEM y EDS

En la Figura 3.25 y Figura 3.26 se puede observar el aspecto y el tamaño de partícula resultante luego de la aleación por molienda mecánica. Mediante el software Analysis se midieron 833 partículas de fotos SEM, se estableció la distribución al agrupar los diámetros de partícula cada 0,5  $\mu\text{m}$  y luego se realizó el ajuste con la función Extreme mediante el software ORIGIN, como se muestra en la Figura 3.27. A partir de estos resultados se determina que la distribución de partículas obtenidas luego de la molienda se encuentran entre 1 y 7  $\mu\text{m}$  de diámetro y que el diámetro que aparece con mayor frecuencia es de 2,6  $\mu\text{m}$ . En el análisis no se tuvieron en cuenta algunos aglomerados grandes por no poder distinguir con claridad el diámetro de sus partículas constituyentes.

Tabla 3.8. Parámetros cristalográficos de las aleaciones.

Muestra	Constantes de red			Volumen de celda ( $\text{\AA}^3$ )
	$a$ ( $\text{\AA}$ )	$c$ ( $\text{\AA}$ )	$c/a$	
Mg000	5,01	4,05	0,81	87,96
Mg005	5,00	4,05	0,81	87,82
Mg010	4,99	4,07	0,82	87,61
Mg015	4,95	4,08	0,82	86,41
Mg020	4,98	4,06	0,82	87,12

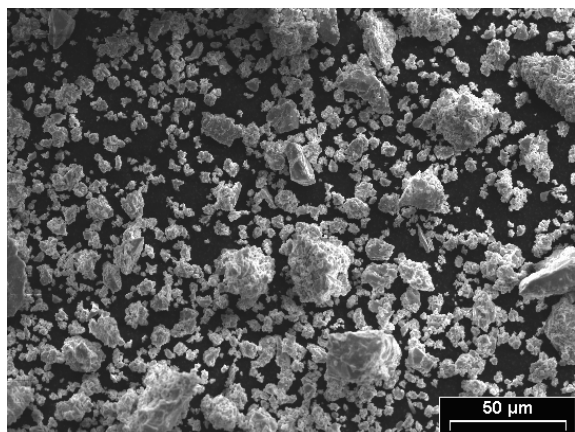


Figura 3.25. Imagen SEM de Mg000

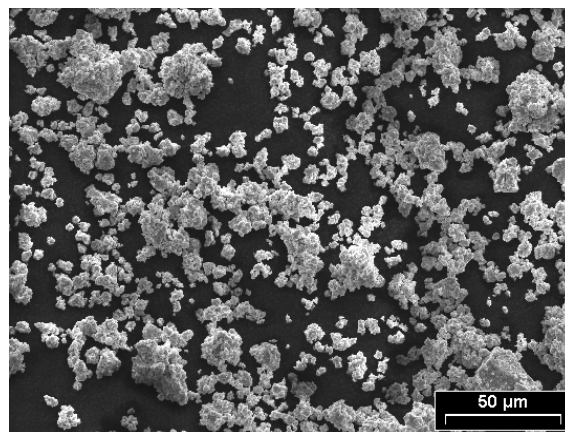


Figura 3.26. Imagen SEM de Mg010

Este rango de tamaño de partícula resultante luego de la molienda mecánica ( $1 < t_p < 7 \mu\text{m}$ ) está muy por debajo del óptimo obtenido en el capítulo 3.2 ( $37 < t_p < 74 \mu\text{m}$ ), donde el incremento del área específica podría favorecer la formación de óxidos superficiales.

En la Tabla 3.9 se exponen los resultados del análisis de EDS, mostrando los porcentajes atómicos y en peso de cada elemento y a su vez de cada aleación preparada. Al comparar las composiciones deseadas con las obtenidas, en general se obtuvieron resultados satisfactorios, especialmente con el contenido de Mg que es el elemento que por sus características

dificultaba el aleado. La única aleación que no cumplió con las cantidades requeridas de Mg fue la Mg020, obteniendo la mitad de la concentración esperada. También se observan cambios en la composición de las aleaciones Mg005, Mg010 y Mg015, ya que presentan un incremento de Al paralelamente con una disminución de Ni, que podrían estar relacionados con cambios en las reacciones que se producen en la molienda mecánica debido a la ductilidad de estos elementos.

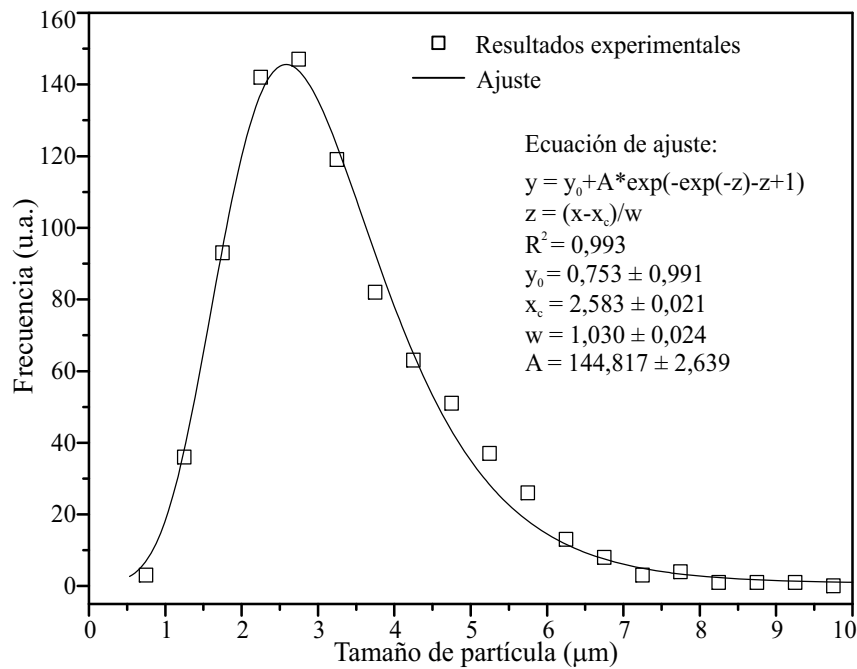


Figura 3.27. Distribución de tamaño de partículas.

Tabla 3.9. Resultados de análisis de EDS de las muestras.

Aleación	Elemento	La		Mg		Ni		Co		Mn		Al	
		wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%
Mg000	deseada	34,1	17,2	0,0	0,0	54,8	65,5	4,3	5,2	4,1	5,2	2,7	6,9
	obtenida	33,1	16,5	0,0	0,0	55,7	65,6	4,4	5,1	3,6	4,5	3,2	8,3
Mg005	deseada	32,9	16,4	0,3	0,9	55,6	65,5	4,4	5,2	4,1	5,2	2,7	6,9
	obtenida	32,4	15,3	0,4	1,2	52,7	58,8	4,5	5,0	3,8	4,5	6,3	15,2
Mg010	deseada	31,6	15,5	0,6	1,7	56,4	65,5	4,5	5,2	4,2	5,2	2,7	6,9
	obtenida	33,0	15,7	0,8	2,3	52,4	59,1	4,4	5,0	4,0	4,9	5,3	13,0
Mg015	deseada	30,3	14,7	0,9	2,6	57,2	65,5	4,5	5,2	4,2	5,2	2,8	6,9
	obtenida	30,8	14,3	0,9	2,4	53,3	58,6	4,6	5,0	4,3	5,1	6,1	14,6
Mg020	deseada	28,9	13,8	1,3	3,4	58,1	65,5	4,6	5,2	4,3	5,2	2,8	6,9
	obtenida	29,4	14,2	0,6	1,7	58,1	66,2	4,8	5,5	4,1	4,9	3,0	7,5

3.3.5 Caracterización electroquímica

La Figura 3.28 muestra la C<sub>a</sub> de los distintos electrodos con el ciclado electroquímico, destacando como característica importante desde el punto de vista de uso comercial [85], que los mismos se activan en sus primeros ciclos (< 5), no siendo necesario pasar por un período prolongado de activación, como en muchas aleaciones de tipo AB<sub>2</sub>, donde el electrodo recién llega a su máxima capacidad tras decenas de ciclos de carga y descarga. De la Figura 3.28

también se observa que las aleaciones que presentan mejor desempeño son la Mg000 y la Mg005, alcanzando  $C_d$  máximas de 181,7 mAh/g y 177,3 mAh/g, respectivamente. A diferencia de otros trabajos [71,82], estas aleaciones reducen en forma significativa la  $C_d$  con el incremento de Mg. Es importante aclarar que si bien podemos analizar y comparar los resultados obtenidos, hasta la aleación con máxima capacidad de descarga (Mg000) posee una capacidad significativamente inferior a la del trabajo previo con una composición similar (capítulo 3.2), donde se lograron capacidades del orden de los 322 mAh/g. Esta pérdida de capacidad presente en todas las aleaciones preparadas se podría deber a la formación de óxidos superficiales ocasionados al momento de preparar los electrodos. Si bien es mínimo el contacto con atmósfera de aire, la aleación luego de la molienda tiene un tamaño de partícula comparable al resultante luego de la hidruración/deshidruración, con una gran superficie específica expuesta a la oxidación.

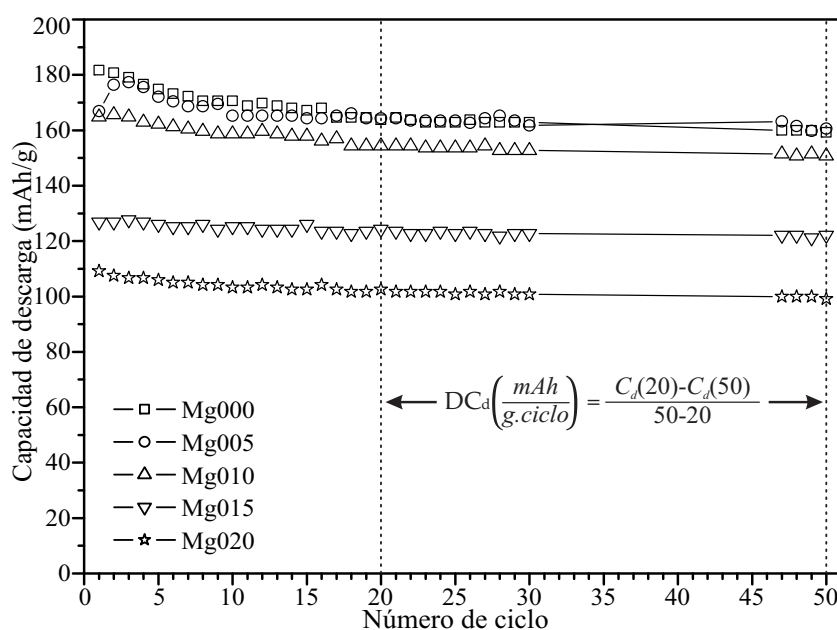


Figura 3.28: Estabilidad cíclica de los electrodos.

En la Tabla 3.10 se expone para todos los electrodos estudiados, la  $C_d$  máxima obtenida, la  $C_d$  en el ciclo 50 ( $C_d(50)$ ) y se obtiene el porcentaje de reducción de la  $C_d$  hasta el ciclo 50 ( $RC_d(50)$ ). En la Tabla 3.10 también se muestra cuanto es la tasa de reducción de la  $C_d$  con cada ciclo electroquímico ( $DC_d$ ), la cual se obtiene según se indica en la Figura 3.28. En la Tabla 3.10 se aprecia que si bien el electrodo preparado con la aleación Mg015 no posee una  $C_d$  muy elevada con respecto a los otros electrodos estudiados, presenta la menor tasa de reducción de la  $C_d$  por ciclo de carga-descarga (0,12 mAh/g.ciclo). Si asumimos que este valor es constante para toda la vida útil de la aleación, podría calcularse que luego de 500 ciclos electroquímicos de carga-descarga, la  $C_d$  del electrodo con la aleación Mg015 tendría aproximadamente el 50% de la  $C_d$  inicial, lo cual indica una buena estabilidad cíclica. Por otro lado, el electrodo preparado con Mg000, que presenta la mayor  $C_d$ , también es el que más rápido la va perdiendo con los ciclos electroquímicos.

En la Figura 3.29 se muestra el potencial de los electrodos (referidos al ER de Hg/HgO) para la descarga del ciclo electroquímico 49 y se aprecia que el potencial con menos variación es el correspondiente al electrodo preparado con la aleación Mg005. Esto es una característica

Tabla 3.10: Relaciones entre la capacidad máxima inicial y luego de 50 ciclos electroquímicos.

Aleación	C <sub>d</sub> máxima (mAh/g)	C <sub>d</sub> (50) (mAh/g)	RC <sub>d</sub> (50) (%)	DC <sub>d</sub> $\left(\frac{\text{mAh}}{\text{g.ciclo}}\right)$
Mg000	181,7	159,2	12,4	0,45
Mg005	177,3	160,6	9,4	0,35
Mg010	165,6	150,7	9,0	0,30
Mg015	127,7	122,1	4,4	0,12
Mg020	109,2	99,1	9,2	0,20

importante para las baterías, especialmente si se intenta utilizar en aplicaciones electrónicas, donde generalmente se necesita una tensión de trabajo mínima y el hecho de tener un potencial constante amplía el rango de uso de la batería.

En la Figura 3.30 se observan los resultados del estudio de la C<sub>d</sub> del electrodo en función de la T<sub>d</sub>. Se observa que para el rango analizado, desde C<sub>n</sub>/10 hasta 5C<sub>n</sub>, todos los electrodos presentan un comportamiento que se puede ajustar linealmente. En la Tabla 3.11 se resumen los parámetros obtenidos del ajuste de los resultados experimentales de cada electrodo, y se observa que la tasa de cambio de capacidad (b), es similar en casi todos los ajustes, salvo para el electrodo Mg020 que es el que menos reduce su capacidad ante la demanda de altas corrientes de descarga. La tasa de reducción de la capacidad (b) es el cociente entre la C<sub>d</sub> y la T<sub>d</sub>, por lo que la unidad resultante es (mAh/g)/(mA/g) = h.

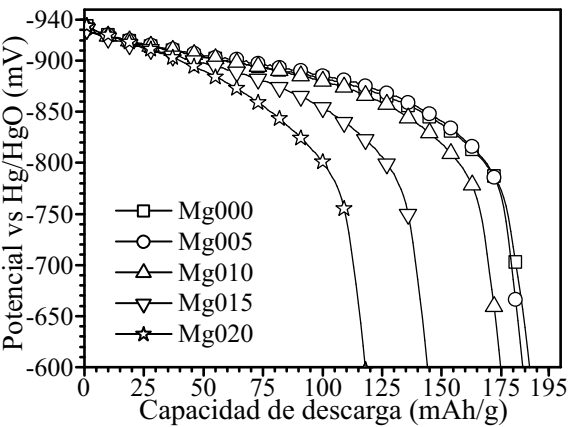


Figura 3.29. Potencial de descarga en ciclo 49 de cada electrodo.

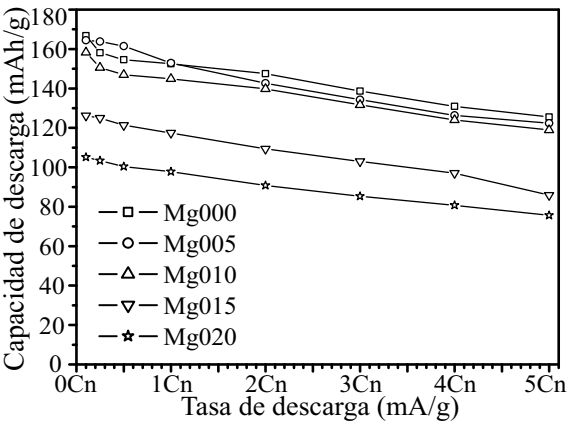


Figura 3.30. Desempeño a elevadas corrientes de descarga.

Tabla 3.11. Ajuste lineal de resultados de “rate capability”.

Aleación	Ajuste lineal: C <sub>d</sub> = a + bT <sub>d</sub>	
	a (mAh/g)	b (h)
Mg000	161,7	-7,48
Mg005	159,0	-7,75
Mg010	153,6	-7,20
Mg015	126,1	-7,80
Mg020	104,1	-5,92

### 3.3.6 Conclusiones

- El análisis de los resultados obtenidos por XRD, SEM y EDS demuestra que por la técnica de aleación madre en horno de inducción seguido por aleado mecánico en molino de bolas de baja energía se consigue agregar Mg a la aleación  $\text{LaNi}_{3,8}\text{Co}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Al}_{0,4}$  en la concentración deseada
- Los electrodos elaborados con estas aleaciones se activan en sus primeros ciclos electroquímicos, alcanzando así su máximo desempeño al comienzo de su vida útil.
- La aleación  $\text{LaNi}_{3,8}\text{Co}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Al}_{0,4}$  fue la que presentó la máxima capacidad de descarga con 181,7 mAh/g en el primer ciclo electroquímico. En comparación con otras aleaciones similares, la reducida capacidad de descarga de todas las aleaciones preparadas podría deberse al efecto del óxido sobre la elevada área superficial resultante en las partículas de aleación luego de la molienda mecánica.
- Del análisis de estabilidad cíclica, la aleación  $\text{La}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{Ni}_{3,8}\text{Co}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Al}_{0,4}$  posee las mejores propiedades, presentando una disminución de la capacidad de descarga del 4,4 % luego de 50 ciclos electroquímicos.
- El ajuste de los valores obtenidos en “rate capability” indica que la aleación  $\text{La}_{0,80}\text{Mg}_{0,20}\text{Ni}_{3,8}\text{Co}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Al}_{0,4}$  es la más apropiada para aplicaciones tecnológicas ya que con el aumento de la  $T_d$  es la que menos reduce su  $C_d$ .
- El agregado de Mg en la aleación  $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_{3,8}\text{Co}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Al}_{0,4}$  por la técnica de molienda mecánica no aumenta la capacidad de descarga, pero presenta un buen comportamiento electroquímico en estabilidad cíclica y en “rate capability”.

## Capítulo 4. Estudio de carbón activado como almacenador electroquímico de energía

### 4.1 Introducción

En los últimos años ha surgido un gran interés en la aplicación de materiales base carbón para electrodos debido a su accesibilidad, un fácil procesamiento y un costo relativamente bajo. Estos materiales son químicamente estables en diferentes soluciones (desde fuertemente ácidas hasta básicas) y capaces de tener un buen desempeño en un gran rango de temperaturas. Además existen métodos físicos y químicos de activación muy conocidos permitiendo producir materiales con un área específica determinada y una distribución de poros controlada, lo que determina la interfaz electrodo/electrolito en aplicaciones electroquímicas [86]. Debido a la naturaleza física de acumulación de cargas que presenta el carbón, una de las aplicaciones de estos materiales es en capacitores electroquímicos. En esta sección del trabajo se analizan algunas propiedades físicas de una muestra de carbón activado y se evalúa su utilización como electrodo negativo de baterías.

#### 4.1.1 Capacitores y supercapacitores

Últimamente, se han desarrollado extensamente los materiales de electrodos para capacitores electroquímicos [87-89] debido al incremento en la demanda de nuevos tipos de acumuladores de energía eléctrica con potencias específicas mayores a 10 kW/kg y una alta durabilidad (mayor a  $10^6$  ciclos).

La razón por la cual los capacitores electroquímicos (EC) merecen atención se aprecia en la Figura 1.2, donde el almacenamiento de energía y los dispositivos de conversión se presentan en el esquema de "Ragone". En la Figura 1.2 los EC se encuentran en el espacio comprendido entre las baterías y capacitores convencionales, como capacitores electrolíticos y capacitores de película metalizada [1].

La principal ventaja de este dispositivo de almacenamiento es la capacidad de una buena dinámica de propagación de carga que puede ser útil en fuentes de poder híbridas para vehículos eléctricos, sistemas de telecomunicación digital, UPS para computadoras y técnicas para usos en láser pulsados. El otro beneficio de los EC es la posibilidad de descarga profunda y corto-circuito entre los electrodos.

Los acumuladores electroquímicos típicos no pueden alcanzar tales demandas debido a los procesos fisicoquímicos y la polarización del electrodo acompañada por la conversión de energía química en eléctrica. Las cargas pueden ser admitidas o apartadas desde los electrodos a los circuitos externos cuando suceden reacciones faradaicas electroquímicas, por

transferencia de carga sobre una superficie, involucrando cargas en estado de oxidación de los materiales químicos de la celda. Por lo tanto, no es posible una alta potencia y altos ciclos de vida para este tipo de fuentes de potencia. La energía almacenada en un acumulador puede ser expresada por la ecuación (1.6), donde  $E$  es la diferencia de potencial entre el ET y el ER (V).

Contrariamente, en los capacitores electroquímicos, la carga eléctrica es acumulada principalmente en la delgada zona de la interfaz del electrodo, denominada doble capa, por fuerzas electrostáticas y sin transformación de fase en los materiales del electrodo. La energía eléctrica almacenada se basa en la separación de especies de cargas en una doble capa eléctrica a través de la interfaz electrodo/solución (Figura 4.1). La máxima densidad de carga es acumulada en una distancia de algunos angstroms, región denominada plano externo de Helmholtz, esto es en el centro de los iones solvatados atraídos. El capacitor electroquímico contiene un electrodo positivo con deficiencia de electrones y uno negativo con exceso de electrones, ambos electrodos construidos con el mismo material (Figura 4.2).

La cantidad de energía eléctrica  $W_c$  almacenada en tales capacitores es proporcional a la capacitancia  $C$  y el voltaje  $V$  de acuerdo a la ecuación (4.1).

$$W_c = \frac{1}{2} CV^2 \quad (4.1)$$

La reposición electroquímica de energía de esos dos tipos de fuentes de potencia difiere significativamente. Esta claro que en un típico acumulador (por ej. batería) se observa un plateau de tensión en la carga-descarga del mismo, mientras que un capacitor electroquímico se obtiene un decaimiento lineal del voltaje con el tiempo. Como consecuencia, la energía almacenada en el capacitor ( $1/2 qV$ ) es la mitad que la equivalente a una celda de batería ( $qV$ ).

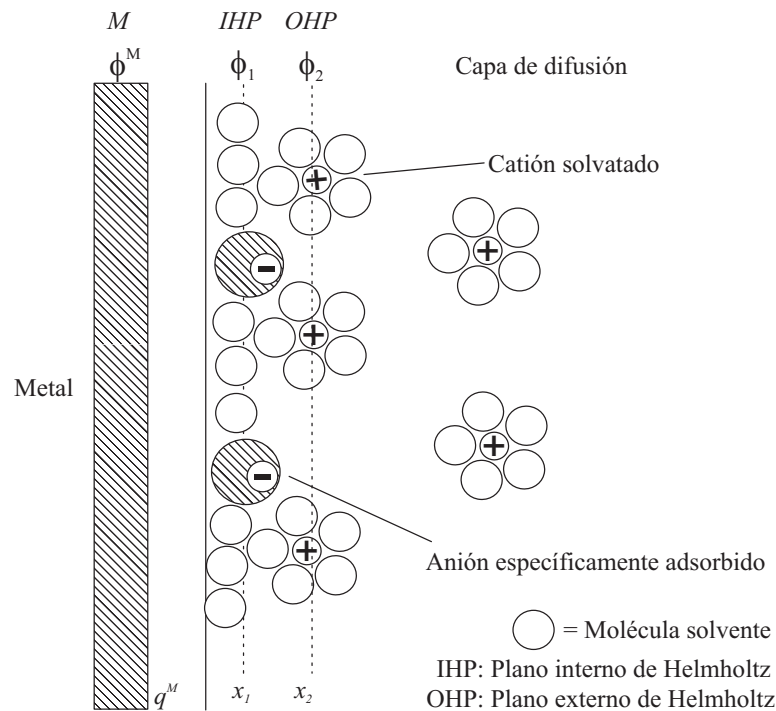


Figura 4.1. Doble capa eléctrica en interfaz electrodo/solución.



El material de electrodos en todo el voltaje de trabajo del capacitor debe ser electroquímicamente inerte. La estabilidad del medio electrolítico debe ser cuidadosamente considerada, especialmente en una solución acuosa para la cual el voltaje máximo es restringido a aproximadamente 1 V debido a la ventana electroquímica y termodinámica del agua (1,23 V vs. NHE es el potencial de la evolución de oxígeno). El voltaje de operación del capacitor se determina por el voltaje de descomposición del electrolito. Por lo tanto, la energía eléctrica acumulada en el EC puede ser significativamente mejorada por la selección de un medio aprótico (sustancia que no puede actuar ni como ácido ni como base) donde el potencial de descomposición del electrolito varía entre 3 y 5 V. Desafortunadamente debido a la baja conductividad de tal solución (20 mS/cm en medio aprótico vs. 1 S/cm en un medio acuoso) este beneficio puede ser improbable en el caso de demandas de altas potencias específicas. En forma adicional, para aplicaciones prácticas (por ej. alimentación de vehículos eléctricos), el uso de un medio aprótico puede encontrar ciertas barreras tecnológicas, económicas y de seguridad. Sin embargo, la posibilidad de alcanzar potenciales de 3V o más, es aún muy atractivo y se continúa investigando especialmente para aplicaciones con baja potencia específica. Es decir que la elección del electrolito depende de la demanda específica de potencia y energía.

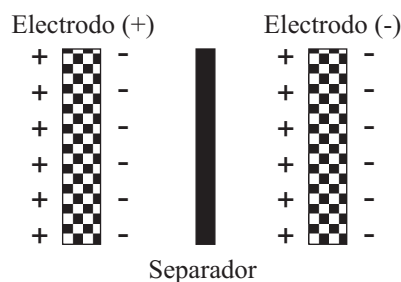


Figura 4.2. Esquema de un capacitor electroquímico

Actualmente, el desarrollo de capacitores electroquímicos se conecta con la búsqueda de materiales óptimos para electrodos capaces de una alta y eficiente acumulación de energía eléctrica simultáneamente con prolongada durabilidad. En el modelo más simple, un EC se forma con dos electrodos polarizables, un separador y una solución electrolítica (Figura 4.2). La capacidad global  $C$  se determina por el circuito equivalente en serie de la capacitancia del ánodo  $C_a$  y la capacitancia del cátodo  $C_c$  de acuerdo a la ecuación (4.2).

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_a} + \frac{1}{C_c} \quad (4.2)$$

En el caso de capacitores contruidos con electrodos con una superficie significativamente diferente, la componente de menor capacitancia contribuirá más en la capacitancia total debido a la dependencia recíproca.

Los capacitores electroquímicos de carbón son de dos clases dependiendo del tipo de energía acumulada: los capacitores de doble capa eléctrica (EDLC), donde solo hay una atracción electrostática pura entre iones y la superficie cargada del electrodo, y los supercapacitores (SC) basados adicionalmente en reacciones de pseudo-capacitancia farádica [87,88]. El criterio común para una comparación y estimación de utilidad de materiales de electrodo para EC es el valor de la capacitancia eléctrica. La cantidad de carga eléctrica acumulada por

fuerzas electrostáticas puras, típicas para EDLC, depende de la superficie de la interfaz electrodo/electrolito y de un acceso fácil de los portadores de carga a esta superficie. La capacitancia es proporcional al área superficial  $A$  del material y a la constante dieléctrica de la solución  $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$  ( $\epsilon_0$ : constante dieléctrica del vacío;  $\epsilon_r$ : constante dieléctrica relativa del material), e inversamente proporcional al espesor  $d$  de la doble capa.

$$C = \frac{A \epsilon_0 \epsilon_r}{d} \quad (4.3)$$

En soluciones electrolíticas concentradas, la separación de cargas es del orden de unos pocos Å (entre 5 y 10 Å para electrolitos concentrados [1] y para soluciones diluidas la parte difusa de la doble capa es aproximadamente 1000 Å [86]). El campo eléctrico correspondiente en la doble capa electroquímica es muy elevado, con valores del orden de  $10^6$  V/cm [86]. La permitividad del espacio libre es  $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$  F/m, la constante dieléctrica relativa del agua es 80 y la constante dieléctrica relativa del agua en la doble capa se considera con un valor de 10. Teóricamente, con mayores valores de área superficial y de concentración del electrolito, se obtienen mayores valores de capacitancia. En el caso de carbón, la capacitancia de la doble capa está asociada con la interfaz electrodo/solución la cual varía con el tipo de carbón y sus condiciones de preparación, y posee valores de 15-50  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ . Tomando el valor promedio de 25  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  y un área específica de 1000  $\text{m}^2/\text{g}$  para el carbón, la capacidad ideal alcanzable sería de 250 F/g. Los valores prácticos obtenidos alcanzan algunas decenas de F/g en EDLC debido al acceso limitado del electrolito a la superficie del carbón. El área superficial desarrollada es esencialmente consistente de microporos (>2 nm) a menudo es de acceso difícil o nulo. En la práctica, la superficie real estimada por adsorción de gas difiere significativamente de la superficie activa electroquímicamente disponible para especies cargadas.

Otra forma de aumentar los valores de capacitancia es el uso de efectos de pseudo-capacitancia, el cual depende de la funcionalidad superficial del carbón y/o de la presencia de especies electro-activas, como óxidos de metales de transición, como Ru, Ir, W, Mo, Mn, Ni, Co así como también nitritos, como  $\text{MoN}_x$  o polímeros conductores depositados en la superficie del carbón [87-92]. En el caso de los SC, electrosorción o procesos redox pueden mejorar los valores de capacitancia para el componente carbón aproximadamente entre 10 y 100 veces.

Sin embargo, para ser competitivo, carbones modificados deben satisfacer los requerimientos de prolongado ciclo de vida, buena eficiencia de carga-descarga, alta potencia de pico específica, buena retención de carga, baja autodescarga, voltaje de operación adecuado determinando la densidad de energía y potencia del dispositivo almacenador.

#### 4.1.2 Pseudo-capacitancia

El desempeño de un SC (o ultracapacitor) combina simultáneamente dos tipos de almacenamiento de energía: atracción electrostática como en los EDLC y reacción faradaica similar a los procesos que suceden en baterías. La pseudo-capacitancia surge cuando, en términos termodinámicos, la carga  $q$  necesaria para la evolución de un proceso electródico es una función continuamente cambiante del potencial  $V$  [86-87]. Luego, la derivada de la carga respecto del voltaje ( $C = dq/dV$ ) corresponde a una capacitancia de tipo faradaica. El término pseudo se origina del hecho que la capacitancia de la doble capa surge de las rápidas reacciones de transferencia de carga faradaica y no solo de la carga electrostática. Los efectos de

pseudo-capacitancia (electrosorción de átomos adsorbidos de H o metal, reacciones redox de especies electroactivas) dependen fuertemente de la afinidad de materiales carbonosos con los iones ad/absorbidos en la superficie del electrodo.

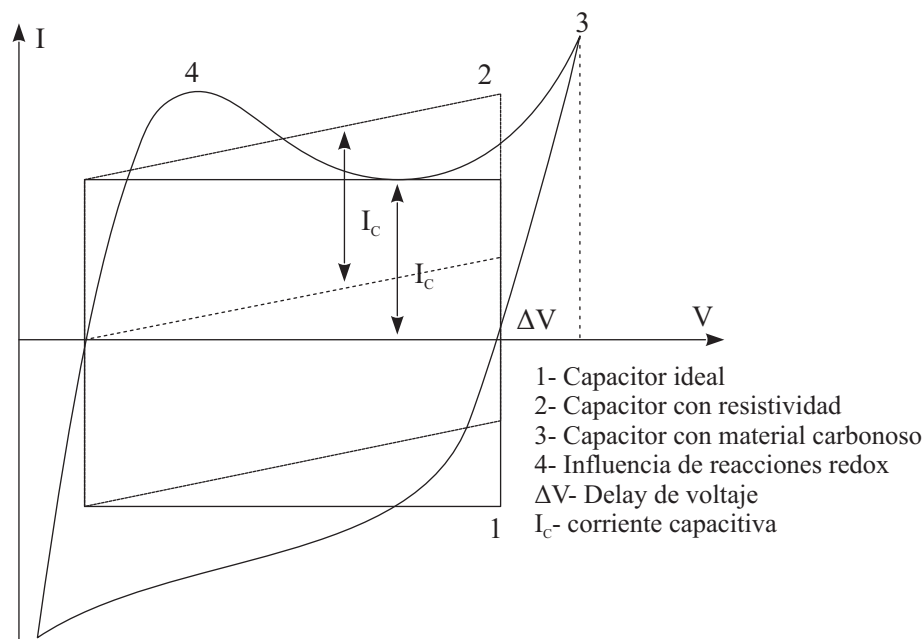


Figura 4.3. Características típicas de una voltametría de carga-descarga de un EC.

Un comportamiento de capacitancia de doble capa ideal de un material de electrodo se expresa en una voltametría con una forma rectangular, como en la Figura 4.3. En este tipo de almacenador de energía, el fenómeno es puramente electrostático y la corriente es independiente del potencial. Por otro lado, materiales de electrodos con propiedades de pseudo-capacitancia indican una desviación de la forma rectangular y se remarcen picos de reacciones redox conectados con reacciones pseudo-farádicas (Figura 4.3). En este caso, la carga acumulada en el capacitor depende fuertemente del potencial del electrodo. El retardo de potencial observado durante el barrido en potencial involucra un proceso cinéticamente lento durante la carga de la pseudo-capacitancia.

#### 4.1.3 Desempeño del capacitor y determinación de los valores de capacitancia

El desempeño del capacitor está fuertemente afectado por todos los componentes que pueden ser representados en forma de circuito equivalente.

Durante el proceso de activación, se forman grupos funcionales por interacción de los radicales libres de la superficie del carbón con átomos tales como oxígeno y nitrógeno, y éstos hacen que la superficie del carbón se haga químicamente reactiva, afectando las propiedades adsorbentes.

El circuito de un EDLC consiste de una capacitancia  $C$ , una resistencia en paralelo  $R_f$  responsable de la auto-descarga (en la presencia de grupos funcionales superficiales), una inductancia  $L$ , y una resistencia serie equivalente  $R_s$  representando la resistencia interna del capacitor (Figura 4.4). Los factores cruciales determinantes de altas energía y densidad de potencia son maximizar el valor de  $C$  y minimizar el de  $R_s$ . La constante de tiempo de los circuitos de carga y descarga es igual a  $R_s C$ , mientras que la constante de tiempo de la auto-

descarga es igual a  $R_F C$ . Para minimizar la auto-descarga,  $R_F$  debe ser lo más alta posible.

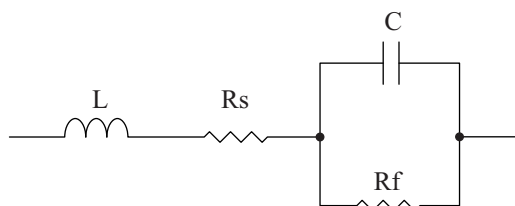


Figura 4.4. Circuito equivalente de un capacitor práctico

La elección del electrolito determinará la resistencia serie  $R_s$  del capacitor. Una comparación entre electrolitos acuosos y orgánicos fue hecha por Tañáis y col. [93]. Los electrolitos orgánicos pueden operar a elevados voltajes (hasta 3 V), atractivos para altas densidades de potencia y energía, mientras que los electrolitos acuosos reflejan una mayor capacitancia y una menor  $R_s$  por un factor de 10. Actualmente se realiza una intensiva investigación para buscar un electrolito de gel polimérico para electrodos de carbón activado, con una conductividad razonable.

Además del tipo de electrolito, la densidad del material del electrodo afectará significativamente el desempeño del capacitor y parámetros tales como la energía gravimétrica y volumétrica del dispositivo. Para un capacitor de alta energía volumétrica, los materiales del electrodo de carbón deben tener una alta densidad que con frecuencia están en contradicción con un área superficial muy desarrollada. Generalmente, para aplicaciones prácticas se necesitan valores de capacitancia del orden de 60 F/cc. Sin embargo, la mayoría de los autores expresan la capacitancia principalmente en F/g aún cuando desde un punto de vista práctico sería conveniente asociar esos valores a F/cc.

#### 4.1.4 Carbones activados como electrodos

Entre los diferentes materiales de carbón, el carbón activado es especialmente atractivo como electrodo para capacitores desde el punto de vista económico. En este caso, pueden alcanzarse áreas superficiales muy desarrolladas, del orden de 2500 m<sup>2</sup>/g, con una distribución controlada de poros durante el proceso de activación. Teóricamente, con el aumento del área superficial específica debería esperarse que aumente la capacitancia específica. Prácticamente, la situación es más complicada ya que algunos carbones activados con menor área superficial dan una mayor capacitancia específica que aquellos con elevada área superficial (Tabla 4.1). La relación entre el área superficial BET, el volumen total del poro, el tamaño de poro promedio y la distribución de tamaño de poros de los carbones activados y su desempeño electroquímico como electrodos para capacitores lo discute en detalle Shi y col. [94-96].

Hay algunas razones para la falta de proporcionalidad entre la capacitancia específica y el área superficial: la capacitancia de la doble capa (μF/cm<sup>2</sup>) varía con diferentes tipos de carbones preparados a partir de varios precursores con diferentes procesos y tratamientos subsecuentes (Tabla 4.1); el factor importante es también la accesibilidad de microporos a la solución acuosa. Así, se concluye que dado que el tamaño de una sola molécula de nitrógeno es similar al de los iones de OH<sup>-</sup> hidratado o K<sup>+</sup>, entonces, esos microporos que pueden adsorber moléculas de nitrógeno a 77 K, lo son también para la electro-adsorción de iones hidratados unitarios con una dependencia con la baja concentración [94,96]. En principio, se podría acceder electroquímicamente a los poros mayores a 0,5 nm en soluciones acuosas. Por

otro lado, en un medio aprótico, si se tiene en cuenta el tamaño de los iones solvatados grandes (por ej. del orden de 2 nm para  $\text{BF}_4^-$  en carbonato propileno o 5 nm para  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ ), los poros menores, no accesibles, no contribuirán a la capacitancia total de la doble capa del material. Dependiendo del medio electrolítico se debe seleccionar el material de carbón poroso conveniente para un electrodo de capacitor.

*Tabla 4.1. Comparación de carbones activados [94].*

Carbón	Cap. esp. (F/g)	Cap. esp. (F/cm <sup>2</sup> )	BET (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poros (cc/g)	Tamaño de poros (Å)
M-10	55,95	0,041	1370	0,500	9,12
M-14	57,20	0,0047	1223	0,561	9,60
M-15a	78,10	0,043	1800	0,629	9,17
M-15b	55,80	0,034	1624	0,563	9,37
M-15c	63,34	0,042	1518	0,600	9,79
M-20	100,0	0,046	2130	0,709	14,73
M-30	62,90	0,024	2571	1,230	14,95
A-10	35,30	0,031	1150	0,424	-
A-20	41,20	0,020	2012	0,902	14,23
SACF-20	48,80	0,027	1839	0,699	9,74
SACF-25	27,90	0,011	2371	0,977	11,93

Debe enfatizarse que la textura de poros del carbón determina la conductividad iónica que se relaciona con la movilidad de los iones dentro de los poros. Esta movilidad, diferente en el bulk del electrolito, es responsable de la tasa de accesibilidad electroquímica. Obviamente, el movimiento de iones es más difícil en los poros pequeños que en los grandes. Por lo tanto, en el modelo del circuito equivalente, en lugar de una resistencia, la conductividad total estará considerada como una red de varias resistencias debido a la distribución de resistencias a lo largo de todo el material.

Para las aplicaciones prácticas, carbones activados con un gran porcentaje de poros grandes se encuentran más convenientes como electrodos de capacitores para SC de alta potencia debido a que pueden entregar altas energías a altas corrientes, aunque ellos almacenan menos energía total. La selección de carbones activados para capacitores se puede hacer con la técnica de espectroscopia de impedancia combinada con un análisis del tamaño de poros. El tiempo de acceso electroquímico a los poros de varios tamaños, se obtiene del ajuste de los datos de espectroscopia de impedancia usando el modelo del circuito equivalente de línea de transmisión [95].

Además de las características fisicoquímicas del carbón, los parámetros tecnológicos como la composición del electrodo (tipo y cantidad de sustancia de ligadura y tipo de construcción) afecta el desempeño final del capacitor [97-105]. La conductividad del electrodo de carbón juega un rol crucial en el comportamiento de la capacitancia, es así que la cantidad de sustancia utilizada como ligante debe limitarse (5-10%). Materiales de carbón con elevada área superficial, en forma de polvo o tela se han usado ampliamente en capacitores electroquímicos diseñados para diferentes usos, desde sistemas de backup, alimentación híbrida para vehículos eléctricos, hasta aplicaciones espaciales [97-105].

La espectroscopia de impedancia es una técnica muy utilizada para las mediciones de capacitancia entregando resultados complementarios, por ejemplo la dependencia en frecuencia. La Figura 4.5 presenta un espectro de impedancia entre 2 kHz y 8 mHz de un capacitor real de 20 electrodos hecho de carbón activado [102]. A 100 mHz, aparece la llamada frecuencia de rodilla [87] que limita dos comportamientos diferentes del supercapacitor, esto es, arriba de la frecuencia rodilla la parte real de la impedancia es dependiente de la frecuencia, mientras que por debajo de este valor, la resistencia cambia débilmente con la frecuencia y el comportamiento del capacitor tiende a acercarse a una capacitancia pura. El resultado de un espectro de impedancia cambia significativamente con el número de electrodos y su espesor.

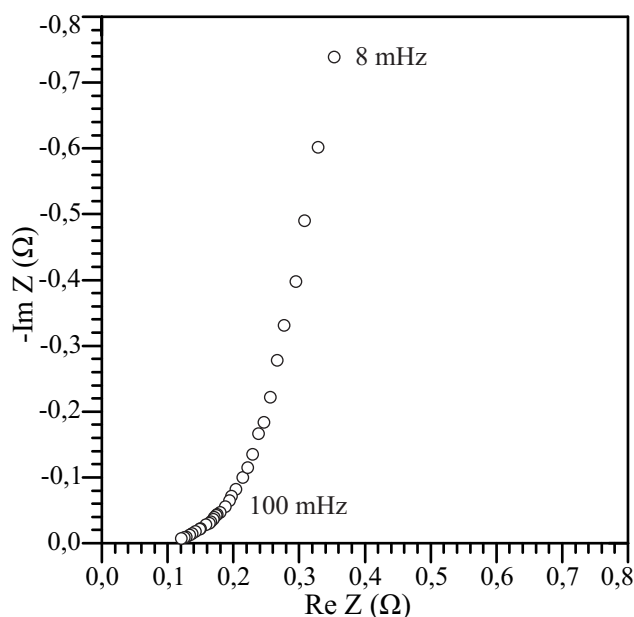


Figura 4.5. Impedancia de un capacitor real de 20 electrodos [102].

## 4.2 Trabajo experimental

### 4.2.1 Introducción

El objetivo del trabajo experimental es analizar muestras de carbón activado y obtener aspectos de interés en aplicaciones tecnológicas, como baterías de Ni-MH, SC, etc. Para realizar los experimentos se obtuvo una muestra de carbón activado en forma de granalla, el cual presenta una morfología macroscópica apreciable en la Ilustración 4.1.

### 4.2.2 Análisis superficial

El carbón activado estudiado tenía una antigüedad y almacenamiento indeterminado, por lo que se procedió a purificarlo, lo cual consistió en someter el material a estudiar a 850 mmHg en atmósfera de He, luego hacer vacío hasta  $1 \times 10^{-4}$  mmHg e introducir  $N_2$  y por último calentar a 450 °C durante 16 h, eliminando así la humedad y posibles partículas que alteren la superficie.

El proceso de purificación también sirve como paso previo a la determinación del área específica, la cual fue estimada por dos modelos conocidos en la literatura, BET y Langmuir.

El equipo utilizado para realizar la purificación y las mediciones experimentales de área específica fue el Digisorb 2600 V4.02 perteneciente al laboratorio de caracterización del grupo Nuevos Materiales y Dispositivos del CAB. Mediante el análisis de los resultados obtenidos con el equipo puede estimarse la distribución de tamaño de poros, aunque la limitación física del equipo hace que se comience a perder precisión por debajo de 15 Å.



Ilustración 4.1. Granallas de carbón activado

En la Figura 4.6 están los resultados obtenidos de la adsorción de nitrógeno normalizados, en función de la presión relativa  $P/P_0$  ( $P_0$  = presión de saturación del  $N_2$  = presión de vapor del  $N_2$  a 77K). En la Figura 4.6 también se aprecia una proyección correspondiente al volumen adsorbido de nitrógeno en la zona de microporos, que es aproximadamente 0,43 cc/g sobre un total de 0,464 cc/g lo que indica que aproximadamente el 93 % del área superficial del carbón activado corresponde a microporosidades.

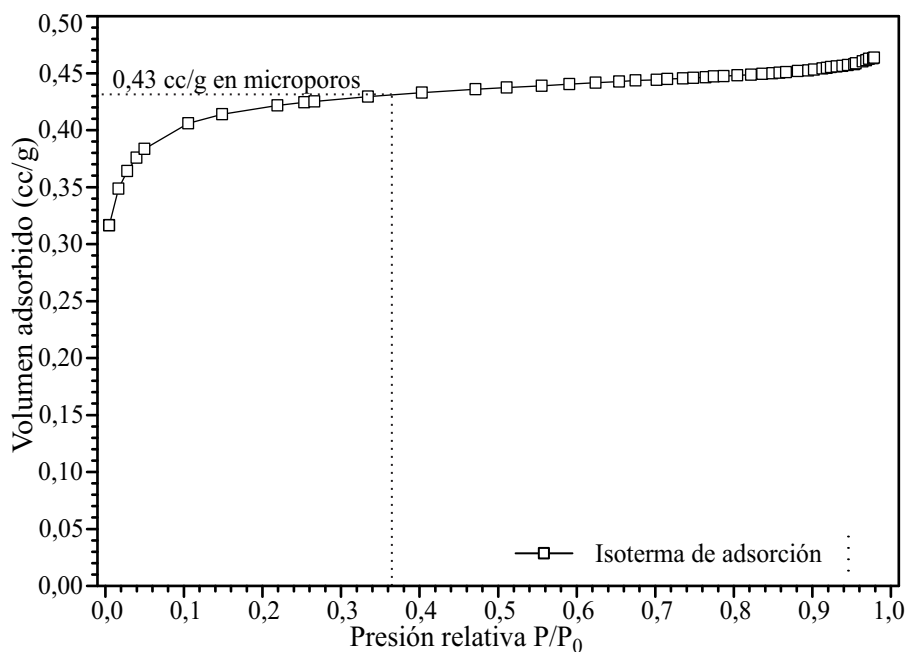


Figura 4.6. Isotherma de adsorción de nitrógeno.

La cantidad máxima de  $N_2$  adsorbido a condiciones normales de presión y temperatura (1 atm y 273 K) es de 299,8 cc/g, lo que expresado como líquido es equivalente a 0,463 cc/g.

Con este valor se puede estimar la relación porcentual que existiría entre el H y el carbón activado, determinando en primera medida el equivalente en moles correspondiente al volumen de N.

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1(\text{atm}) * 0,2998 \left( \frac{1}{g_{AC}} \right)}{0,082 \left( \frac{\text{atm.l}}{\text{mol.K}} \right) * 273(\text{K})} = 0,01339 \left( \frac{\text{moles}}{g_{AC}} \right) \quad (4.4)$$

Suponiendo ahora que el gas en vez de ser N<sub>2</sub> fuese H<sub>2</sub>, o sea asumiendo que la molécula de H<sub>2</sub> ocupa un área superficial equivalente a la de N<sub>2</sub>, podemos obtener el equivalente wt% específico de H<sub>2</sub> en carbón activado.

$$\text{wt\% } \frac{H_2}{AC} = 0,01339 * 2,016 * 100 = 2,699 \quad (4.5)$$

En la Tabla 4.2 se aprecian los resultados obtenidos del área específica al aplicar el modelo de BET, el cual responde a la ecuación (4.6)

$$\frac{1}{V_{ad} \left( 1 - \frac{P}{P_0} \right)} = \frac{1}{V_m B} + \frac{B-1}{V_m B} \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad (4.6)$$

donde V<sub>ad</sub> es el volumen de gas adsorbido, V<sub>m</sub> es el volumen necesario para formar una monocapa de gas, P/P<sub>0</sub> es la presión relativa y B es la constante de BET.

Tabla 4.2. Área específica por modelo de BET

	Experimento 1	Experimento 2	Media
Área específica BET	908 ± 40 (m <sup>2</sup> /g)	908 ± 30 (m <sup>2</sup> /g)	908 ± 40 (m <sup>2</sup> /g)
Constante de BET B	-101,2052	-82,7206	
Coef. de correlación	0,9984	0,9984	

Según Webb y Orr [106], si el experimento se realiza usando nitrógeno a 77 K, los valores de B generalmente se encuentran entre 50 y 300. Cuando el área específica superficial BET es mayor que 500 m<sup>2</sup>/g y, particularmente si el valor de B es mayor que 300, el resultado puede ser cuestionado. Valores altos o negativos de B indican la presencia de microporos y no es aconsejable analizar las mediciones por el modelo de BET sin previas modificaciones. Estos resultados también están en concordancia con los obtenidos de la isoterma de adsorción.

El modelo de Langmuir se aplica más apropiadamente a situaciones de adsorción química que a las de adsorción física, ya que a diferencia del modelo de BET, su primera suposición es que los gases forman solo una capa molecular sobre el sólido. La colisión de la molécula de gas con un sólido se toma como inelástica, por lo tanto la molécula de gas permanece en contacto con el sólido por un tiempo antes de volver a la fase gaseosa [106]. Los resultados obtenidos al aplicar el modelo de Langmuir se aprecian en la Tabla 4.3.

El hecho de que Langmuir se base en un modelo de monocapa proporciona un mejor



ajuste en la zona correspondiente a las bajas presiones relativas de la isoterma, afirmación coherente con el coeficiente de correlación que se obtiene del ajuste del modelo a la regresión numérica de los datos experimentales. Por esta razón podría considerarse que el resultado obtenido por el modelo de Langmuir es un valor más significativo del valor real.

Tabla 4.3. Área específica por modelo de Langmuir

	Experimento 1	Experimento 2	Media
Área específica Langmuir	$1223 \pm 5 \text{ (m}^2/\text{g)}$	$1253 \pm 3 \text{ (m}^2/\text{g)}$	$1240 \pm 20 \text{ (m}^2/\text{g)}$
Coeficiente de correlación	1,0000	1,0000	

El gráfico de los datos experimentales clasificados por diámetro de poros y porcentaje del volumen total de poros permite realizar una distribución de poros en función de su tamaño, apreciable en la Figura 4.7.

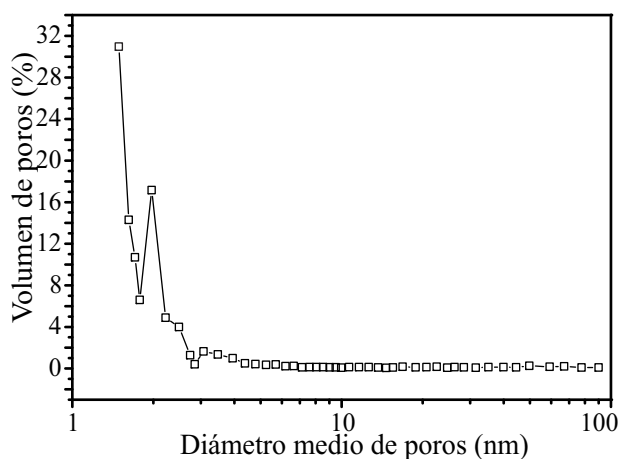


Figura 4.7. Distribución del tamaño de poros en carbón activado.

#### 4.2.3 Caracterización metalúrgica. Análisis mediante SEM

La Figura 4.8 muestra fotos SEM de una muestra de carbón activado. En ambas fotos puede observarse la morfología del carbón, muy porosa y cavernosa, aunque la magnificación que permite alcanzar el equipo está lejos de la necesaria para los poros que realmente interesa ver.

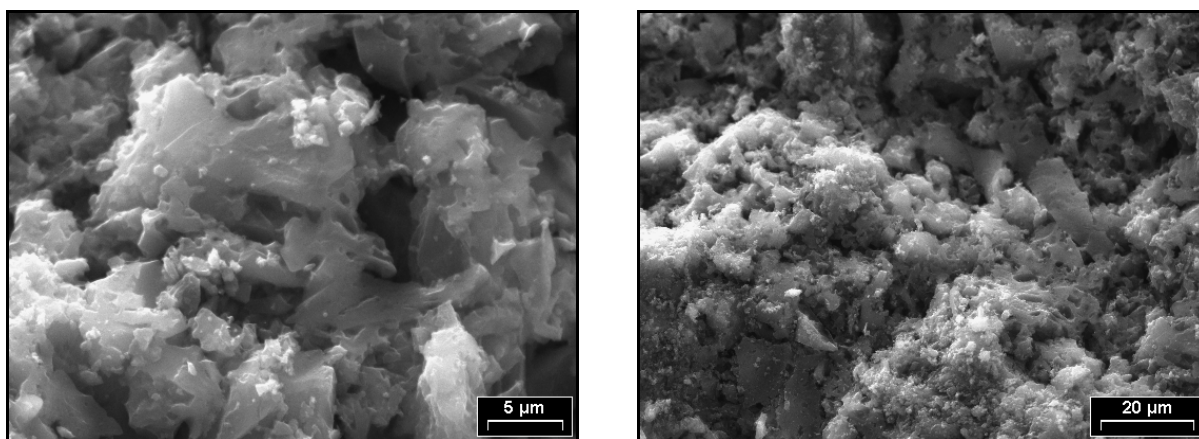


Figura 4.8. Imágenes SEM del carbón activado utilizado.

#### 4.2.4 Caracterización electroquímica

Para realizar la caracterización electroquímica se utilizó una celda electroquímica. El carbón activado se utilizó como electrodo negativo, una malla de níquel como electrodo positivo, un electrodo de referencia de Hg/HgO y una solución concentrada de KOH 8M como electrolito.

En los experimentos se estudió un total de 7 electrodos negativos, los cuales se denominaron AC-Vx, con x de 1 a 7 según el electrodo. Todos los electrodos a excepción de uno fueron realizados en una prensa cilíndrica, y se componen del carbón activado en polvo (luego de haber sido molido manualmente en mortero), CT y una malla de níquel unida a un alambre de níquel. El CT se utiliza como soporte mecánico o aglomerante y también como conductor eléctrico, al igual que la malla de níquel y el alambre de níquel.

En la Tabla 4.4 se observa un resumen de los 7 electrodos empleados y algunas de sus características.

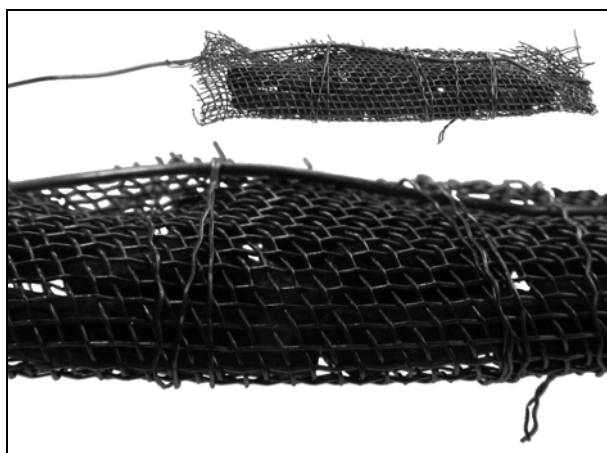
Tabla 4.4. Resumen de electrodos.

	AC-V1	AC-V2	AC-V3	AC-V4	AC-V5	AC-V6	AC-V7
Masa AC (mg)	20,0	177,7	100,7	101,0	100,0	96,0	100,3
AC activado	si	si	si	si	no	si	no
Presentación AC	Polvo	Pellet	Polvo	Polvo	Polvo	Polvo	Polvo
Masa Soporte (mg)	183,5	286,5	308,0	100,0	100,0	100,0	124,5
Soporte	Ni Foam	Ni gauze	CT	CT	CT	CT	CT
AC : Soporte	1 : 9	2 : 3	1 : 3	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
Prensado(MPa)	167	0	250	250	250	250	250
Cap. Max. (mAh/g)	23,3	150,0	149,0	103,6	42,8	129,3	163,8
Observación	Desprendimiento		Desprendimiento		AC de otra procedencia	Igual a V4	

El electrodo AC-V1 se realizó con 100 mg de carbón activado y un cilindro de esponja de níquel de 11 mm de diámetro y 2 mm de espesor. Los pellets de carbón activado, se molieron y se introdujo el carbón en las cavidades de la esponja, asegurando que se penetre en el interior hasta completar el volumen disponible en la esponja de níquel. Luego se colocó en una matriz y se prensó a 300 kPa. Al retirarlo se pudo observar que al no haber un material aglomerante, no alcanzó con la presión aplicada para retener todo el carbón y gran parte del mismo se desprendió del electrodo. La cantidad efectiva de carbón activado que quedó en el electrodo luego del prensado se estimó pesando nuevamente el mismo y por diferencia con el valor inicial se comprobó que solo 20 mg de los 100 mg iniciales habían quedado incrustados en la esponja.

Se hicieron ciclos electroquímicos de carga ( $I_c = 100 \text{ mA/g}$ ) durante 240 minutos y descarga ( $I_d = 100 \text{ mA/g}$ ) hasta  $E_c = -600 \text{ mV}$  y se observó que la  $C_d$  solo alcanzó a  $C_d = 23,3 \text{ mAh/g}$ , indicando que gran parte del carbón activado que había quedado incrustado en la esponja de níquel siguió desprendiéndose debido a la evolución de burbujas de gas que se producen cuando se satura el electrodo en la sobrecarga, hecho que también se pudo corroborar con depósitos de sedimento en la celda al detener el experimento en el ciclo 23.

El electrodo AC-V2 se armó directamente con el carbón activado sin moler, o sea en forma de pellet, y para establecer el contacto eléctrico se procedió a envolver los pellets con la malla de níquel con suficiente presión, como se aprecia en la Ilustración 4.2.



*Ilustración 4.2. Electrodo AC-V2.*

En el electrodo AC-V2 se pudo observar que la evolución de la tensión a lo largo de la carga-descarga no presentaba el típico plateau de una reacción química, sino que la misma presentaba un decaimiento lineal a corriente constante, por lo que se asoció con el comportamiento de un capacitor electroquímico, donde el hidrógeno se encuentra adsorbido al carbón por fuerzas de baja energía, como la de Van der Waals o atracciones electrostáticas. En base a eso se procedió a seguir la descarga hasta valores de corte superiores a los -600 mV. Primero se probó con  $E_c = -400$  mV y se comprobó que la tensión mantenía el comportamiento lineal con corriente constante, por lo que se procedió a aumentar a  $E_c = -100$  mV.

En la Figura 4.9 se hace una comparación entre la carga, la tensión y la energía específica del electrodo en función del tiempo de descarga, para  $E_c = -400$  mV y  $E_c = -100$  mV. En la figura se aprecia que el potencial presenta el típico comportamiento de un capacitor, el cual al estar sometido a una corriente constante presenta una rampa en tensión, como se ve en la ecuación (4.7).

$$v(t) = \frac{1}{C} \int_{t_0}^{t_1} i(t) dt + v(t_0) \quad (4.7)$$

donde  $v$  es el potencial del capacitor e  $i$  la corriente que circula por el capacitor.

En la Figura 4.9 también se muestra la energía específica obtenida durante la descarga del electrodo, la cual se obtuvo integrando en el tiempo, el producto del potencial y la corriente de descarga. Debido a que la diferencia de potencial es proporcional a la acumulación de cargas, ésta presenta una variación lineal cuando se hace circular una corriente constante, lo que determina un comportamiento diferente al de las baterías de Ni-MH, donde el potencial de celda está determinado por los potenciales estándar de cada electrodo, obedeciendo a un potencial químico específico, determinado por las condiciones de carga/descarga.

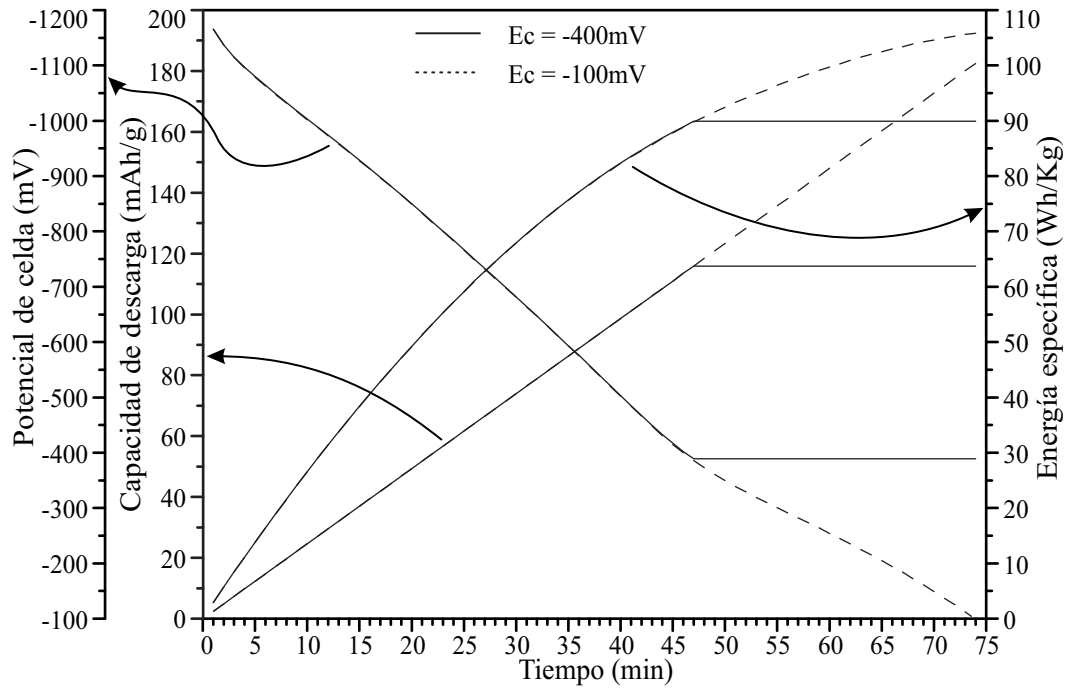


Figura 4.9. Resultados para diferente tensión de corte del electrodo AC-V2.

La potencia específica inicial está determinada por

$$\frac{V_{\text{inicial}} I_{\text{inicial}}}{\text{peso}} = \frac{1,166(\text{V}) * 0,0148(\text{A})}{0,0001(\text{kg})} = 172,5 \left( \frac{\text{W}}{\text{Kg}} \right) \quad (4.8)$$

la cual se encuentra dentro del rango de los capacitores electroquímicos del esquema de Ragone de la Figura 1.2.

El electrodo AC-V3 fue el primero que se prensó con CT, manteniendo una proporción 3:1 de CT con respecto al carbón activado. Al igual que el electrodo V2, los primeros ciclos se realizaron con una tensión de corte de  $E_c = -400 \text{ mV}$  y luego, en el ciclo 25, se cambió a  $E_c = -100 \text{ mV}$ . En este electrodo se realizaron algunas pruebas de auto-descarga (AD) y se observó la evolución de la tensión en la carga y la descarga.

En la Figura 4.10 se observa una comparación de la evolución de la tensión para diferentes corrientes de carga y tiempos de AD. Los valores de los tiempos de carga ( $t_c$ ) y corriente de carga ( $I_c$ ), junto con los valores de AD utilizados en el electrodo se muestran en la Tabla 4.5.

Si se compara el potencial alcanzado por el electrodo cargado con  $I_c = 500 \text{ mA/g}$  se observa que es bastante inferior al mínimo alcanzado por los electrodos cargados a  $I_c = 150 \text{ mAh/g}$ . Esta diferencia de potencial estaría relacionada con las pérdidas ocasionadas por una resistencia en serie, tal como lo muestra la  $R_s$  del circuito equivalente de la Figura 4.4. Esta resistencia indica que se puede producir una carga más rápida a expensas de las pérdidas.

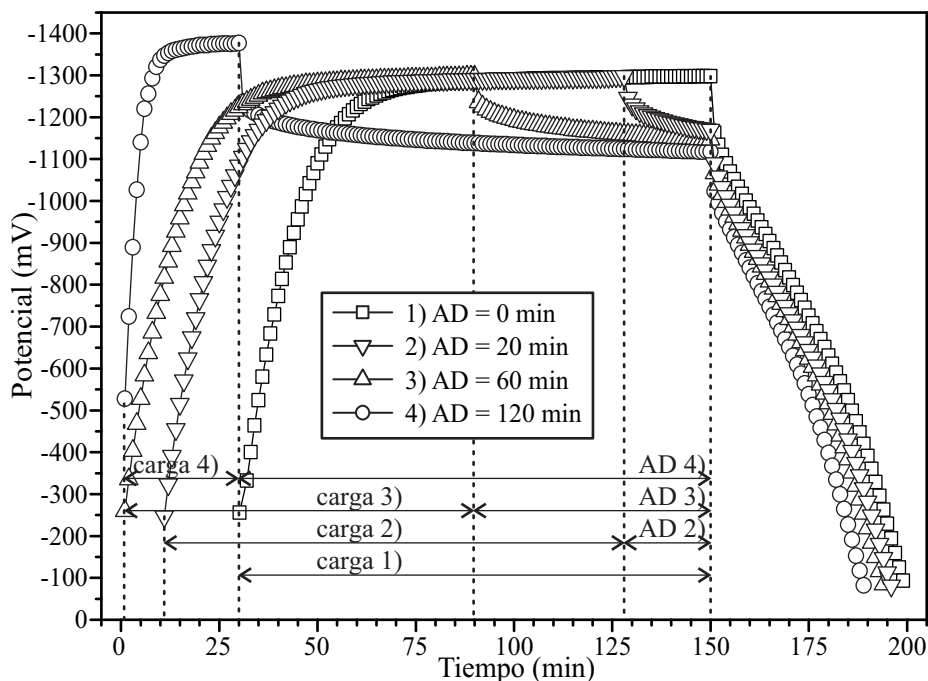


Figura 4.10. Auto-descarga en AC-V3.

Tabla 4.5. Parámetros de estudio de electrodo AC-V3

Prueba	$I_c$ (mA/g)	$t_{carga}$ (min)	AD (min)	$C_d$ (mAh/g)
1	150	120	0	120,9
2	150	120	20	113,5
3	150	90	60	108,5
4	500	30	120	96,2

Cuando comparamos el potencial de las diferentes experiencias en la zona correspondiente a la AD, vemos que todos los electrodos tienden a  $E_0$ . Si observamos el salto de potencial que se produce en la prueba 1 cuando se conmuta entre carga y descarga (sin tiempo de AD), se aprecia que no es muy diferente al potencial al que tienden los electrodos cuando se los deja en reposo (con tiempo de AD). Al comparar la prueba 1 y 2, donde la corriente y el tiempo de carga fueron iguales y sólo se varió la AD (sin AD prueba 1 y 20 min AD prueba 2), se ve que la  $C_d$  máxima se vio reducida en un 6,1% para la prueba 2. Al comparar la diferencia de potencial entre carga y descarga entre los ciclos sin AD y con AD, se aprecia que en estos últimos la tensión evoluciona mayoritariamente por la zona que en un ciclo normal se considera pérdidas, no contribuyendo de esta manera a una verdadera auto-descarga del electrodo. Además, al momento de evaluar la AD hay que mantener presente que el equipo con que se trabaja hace circular una corriente mínima por el circuito cada vez que realiza una medición (cada 1 min), produciendo así una descarga mínima con cada adquisición de los datos, lo que contribuiría a la AD.

En la Figura 4.10 también puede observarse que el potencial durante la descarga presenta el mismo comportamiento tanto en los ciclos con y sin AD. En el electrodo V3, al igual que el V2, se comenzó con una tensión de corte de descarga de -400 mV y luego se procedió a cambiarla a -100 mV.

En la Figura 4.11 se aprecia la evolución de la  $C_d$  máxima en función de los ciclos elec-

troquímicos. Se realizaron pruebas para diferentes potenciales de corte de descarga del electrodo y se realizó un ajuste de los puntos experimentales, observando que presentan una tendencia muy similar y que el valor final constante es el mismo en ambos casos. Esta observación puede deberse a que se fue observando en la celda sedimentos provenientes del electrodo, lo que indicaría que el mismo fue perdiendo material activo con el correr de los ciclos. En la Ilustración 4.3 se ve como quedó el electrodo luego de ser retirado de la celda.

El electrodo AC-V4 se hizo en forma similar al V3, solo que se utilizó el CT y carbón activado en relación 1:1 y se trató de asegurar una mayor homogeneidad y consistencia entre los componentes, intentando evitar que el electrodo sufra los desprendimientos de material observados en las pruebas anteriores. Fue sometido a sucesivos ciclos de carga y descarga, variando el tiempo de carga y la densidad de corriente de manera de observar nuevamente el mismo comportamiento del electrodo V3. Luego se mantuvieron las condiciones de trabajo, y se propuso determinar la variación de la  $C_d$  en función del ciclado electroquímico.



Ilustración 4.3. Electrodo AC-V3 luego de los ciclos electroquímicos.

La Figura 4.12 muestra la  $C_d$  máxima del electrodo V4, donde se distinguen 3 zonas correspondientes a las 3 formas a la cual fue sometido el electrodo en la carga. La  $I_d$  y  $E_c$  establecidos para la descarga se mantuvieron constantes durante todo el experimento en 150 mA/g y -100 mV respectivamente.

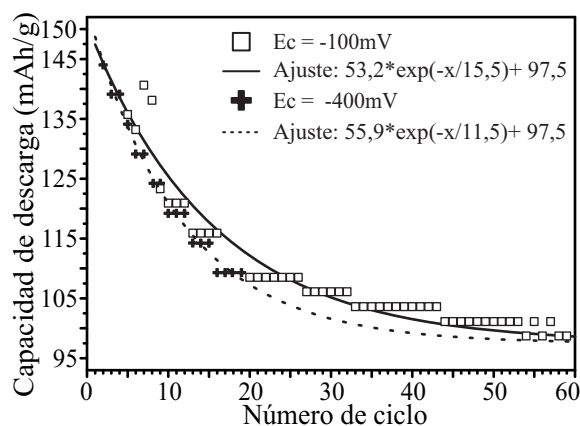


Figura 4.11. Capacidad de AC-V3

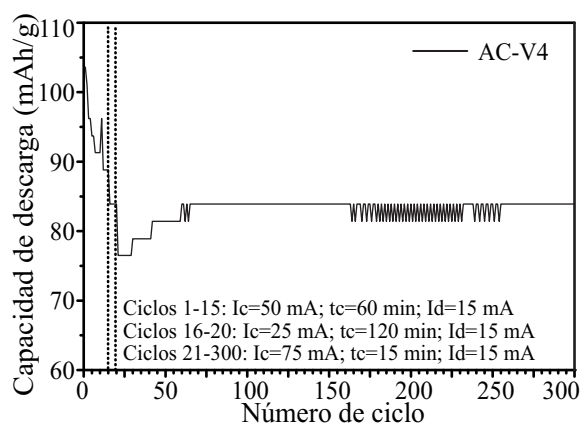


Figura 4.12. Capacidad del electrodo AC-V4.

En la Figura 4.12 se observa que la  $C_d$ , máxima en los primeros ciclos fue, disminuyendo y que posteriormente al bajar la densidad de corriente de carga aún más disminuyó la  $C_d$ . Pero en la 3ª zona, con una densidad de corriente de carga de 750 mA/g el electrodo fue recuperando la capacidad hasta alcanzar un valor estable, que se mantuvo hasta el ciclo 300 en que fue terminado el experimento.

El análisis del comportamiento de la  $C_d$  muestra que la misma está relacionada con la densidad de corriente con que se cargue el electrodo. Indirectamente también se deduce que el método experimental utilizado para la preparación del electrodo es correcto, ya que en condiciones constantes de ciclado la  $C_d$  se mantuvo constante, sumado al hecho de que al retirar el electrodo de la celda electroquímica no se apreciaron rastros de desprendimientos ni sedimentos en el electrolito.

El electrodo AC-V5 fue realizado con el mismo método experimental que el V4, pero haciendo uso de otro carbón activado, el cual presentaba forma de polvo y sin activar. El mismo fue sometido a ciclos de carga y descarga, con altas densidades de corriente para la carga, alcanzando una  $C_d$  máxima de solo 42,8 mAh/g. A pesar que no se tienen datos del área específica del carbón utilizado para este electrodo, se consideró el hecho que la preparación haya sido muy similar a la del electrodo anterior (no hubo desprendimientos ni sedimentos en la celda al ser retirado), sumado a que el valor de capacidad alcanzado se mantiene constante a lo largo del experimento y se evalúa la posibilidad que la diferencia de capacidad alcanzada esté relacionada con el área específica del material o con una limitación al acceso a los microporos debido a la no activación del AC.

Para comprobar si la activación influye en la  $C_d$ , se realizaron los electrodos AC-V6 y AC-V7, los cuales son muy similares al V4, con la diferencia que el V6 estaba conformado por material molido activado (igual a V4) mientras que el polvo que conforma el V7 no había sido procesado (sin activación, con posibles residuos superficiales).

En los primeros ciclos de carga y descarga no se modificaron las variables y se pudo apreciar que el electrodo fabricado con carbón sin activar presentó mayor capacidad que el activado. Luego se fue aumentando progresivamente el tiempo de carga con el pasar de los ciclos, y se observó que la capacidad también fue aumentando.

En la Figura 4.13 se ve la  $C_d$  máxima para diferentes tiempos de carga de los electrodos, junto con ajustes de los puntos experimentales. En el eje de la izquierda, la  $C_d$  está expresada en mAh/g y se obtiene del tiempo de descarga, la corriente y el peso de la muestra, mientras que en el eje de la derecha la misma capacidad se expresa en wt% de  $H_2$  por carbón activado. El equivalente de la carga en wt% se basa en que la oxidación-reducción de grupos funcionales superficiales generalmente está representada por (4.9) [107]. Este tipo de respuesta se ha observado para otros tipos de carbón [108,109] y para nanotubos [110].



Esto daría una capacidad máxima de hidrógeno adsorbido sobre el carbón activado de

$$C=x\frac{F}{M}=1\cdot\frac{26800(\text{mAh})}{28,01(\text{g})}=956,8\left(\frac{\text{mAh}}{\text{g}}\right) \quad (4.10)$$

donde  $F$  es la constante de Faraday,  $x$  es la cantidad átomos de H intervinientes y  $M$  es la masa del material. Expresando la capacidad equivalente de H en wt% resulta

$$\text{wt\%} = \frac{\text{wtH}}{\text{wtCO}} \cdot 100 = \frac{1(\text{g})}{28,01(\text{g})} \cdot 100 = 3,57(\%) \quad (4.11)$$

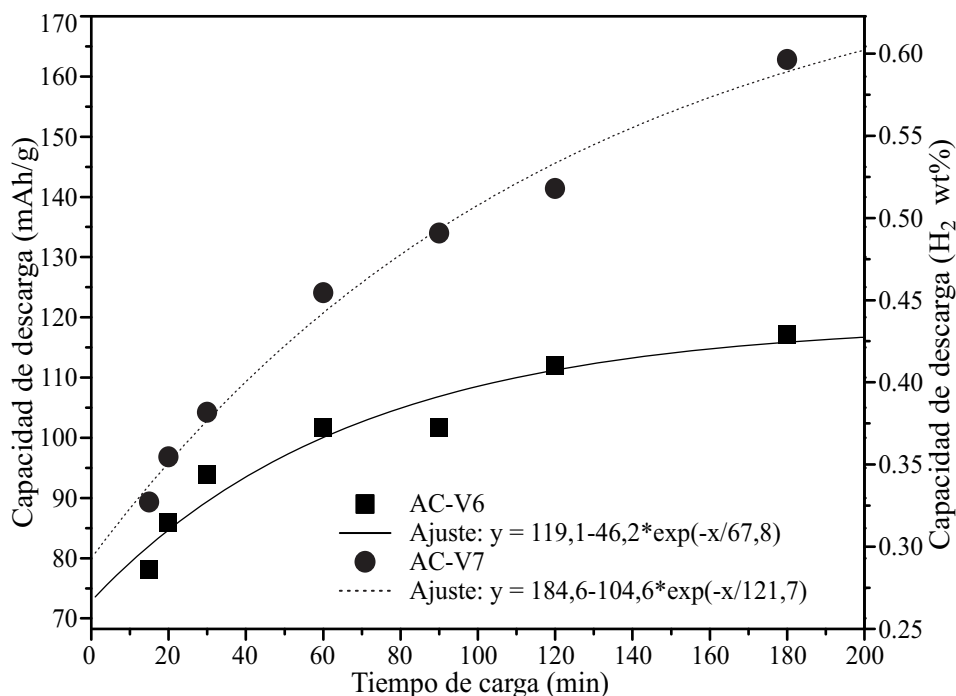


Figura 4.13. Capacidad de descarga como función del tiempo de carga.

De esta manera obtenemos que la oxidación de 1 wt% de hidrógeno adsorbido equivale a una descarga de 268 mAh/g, valor que está en concordancia con el valor asumido por Jurewicz y col. [111] (273 mAh/g).

De la comparación de las capacidades de descarga con iguales condiciones de carga, se distingue que el carbón sin activar presenta mayor capacidad que el activado, y el ajuste de dichos resultados muestra una tendencia a un valor máximo de descarga de 184,6 mAh/g para el carbón sin activar y 119,1 mAh/g para el activado.

Tabla 4.6. Rendimiento a diferentes cargas.

Tiempo (min)	Carga (mAh/g)	Descarga (mAh/g)	Rendimiento (%)	H2 wt% (H2/AC%)
15	194,8	89,3	45,8	0,33
20	259,7	96,8	37,3	0,35
30	389,6	104,2	26,7	0,38
60	779,2	124,1	15,9	0,45
90	1168,7	134	11,5	0,49
120	1558,3	141,4	9,1	0,52
180	2337,5	162,8	7,0	0,60

En la Tabla 4.6 se muestra una comparación entre la carga aplicada, la descarga obteni-



da, el rendimiento (cociente entre descarga y carga) y el hidrógeno descargado equivalente en wt% del electrodo AC-V7. Como puede verse, para duplicar la capacidad de hidrógeno descargado, el rendimiento decae del 45,8 % al 7 %, y el tiempo de carga se eleva en un factor 12, lo que indica que al momento de analizar el uso de este carbón activado como almacenador de energía, hay que hacerlo pensando en utilizarlo con una baja capacidad, ya que si se intenta obtener mayores capacidades, el sistema se vuelve ineficiente en cuanto a rendimiento y tiempo de carga.

### 4.3 Conclusiones

- La idea de caracterizar una muestra de carbón activado para su posible uso en baterías de Ni-MH, capacitores, etc, generó una intensa búsqueda bibliográfica con la cual se comprobó que el uso del carbón como almacenador de energía está bastante investigado y con un rango de aplicaciones tecnológicas muy definido, comprendido entre las baterías y los capacitores convencionales.
- El análisis experimental de las muestras de carbón activado permitió conocer resultados del área específica, obteniendo valores de aproximadamente 910 m<sup>2</sup>/g mediante el modelo de BET y 1250 m<sup>2</sup>/g con el modelo de Langmuir.
- Se estimó que el porcentaje de microporosidades de la muestra es de 93% y se analizó la distribución de poros en el rango de operación del equipo.
- De los datos de adsorción gaseosa, se estimó el equivalente en líquido y el wt% equivalente suponiendo que el gas fuese H<sub>2</sub>.
- Se realizaron experimentos electroquímicos de carga y descarga, verificando comportamientos de tipo capacitivos en el electrodo, comprobables con los procesos de adsorción física y evolución lineal de la tensión con la descarga.
- De las experiencias electroquímicas se obtuvo una capacidad de descarga de 163,8 mAh/g, una potencia específica inicial de 172,5 W/Kg, una energía específica de 106 Wh/Kg.
- Las muestras de AC analizadas presentan una capacidad de descarga relativamente baja (además de un comportamiento diferente) en comparación con los resultados de un electrodo de batería de Ni-MH, sin embargo la potencia y energía específica obtenidas muestran la alta calidad del material para el almacenamiento de energía.

## Capítulo 6. Aplicaciones en prototipos de batería

En el Capítulo 5 se mostró el proceso de diseño de un prototipo capaz de integrar los elementos necesarios de una celda de batería. Lograr construir un prototipo que permita regular en forma controlada la proximidad de los electrodos y el separador mediante el uso de masas ejerciendo presión, permitió estar un paso más cerca de lo que son las condiciones de trabajo de una celda comercial. En este capítulo se muestran los primeros resultados obtenidos con el prototipo desarrollado, los cuales surgieron de la necesidad de probar nuevos materiales para utilizar como separador eléctrico. Además se desarrolla un estudio de como afecta la presión ejercida entre los electrodos al desempeño electroquímico de una batería. Por último se muestran algunos resultados de cómo es el comportamiento de la presión de gases en el interior de la celda debido a diferentes condiciones de carga y descarga.

### 6.1 Separador eléctrico de electrodos

#### 6.1.1 Introducción

Para comenzar a caracterizar el prototipo P2 (capítulo 5.3) fue necesario integrar los tres elementos fundamentales de una celda: el electrodo negativo, en el cual se tenía experiencia en la fabricación por todas las pruebas anteriormente realizadas, el electrodo positivo, el cual fue provisto por investigadores de INIFTA, La Plata y el separador eléctrico, el cual se intentó conseguir comercialmente y no se consiguió debido a que los proveedores requerían la compra de un volumen exageradamente grande, lo que puede ser adecuado para aplicaciones industriales, pero no se justifica para estudios de laboratorio. Es por esto que se decidió investigar las principales propiedades que debía cumplir el separador y realizar pruebas con algunos materiales base fibra de vidrio. A continuación se muestran los resultados obtenidos de las pruebas realizadas en 4 materiales contruidos con fibras de vidrio, uno de tipo malla y los otros tres velos.

#### 6.1.2 Materiales y sus características

En la búsqueda de un material de fácil acceso y apto para ser utilizado como separador eléctrico se estudiaron 4 materiales basados en fibras de vidrio, tres de ellos denominados comercialmente velos ("veil") y uno tejido entrelazado ("woven roving"). Éstos fueron provistos por la firma Saint-Gobain Vetrotex. Dentro de la importante línea de productos realizados con fibras de vidrio se eligieron los que presentaban una estructura que permita la entrada de electrolito pero que a su vez, los poros sean lo suficientemente reducidos para

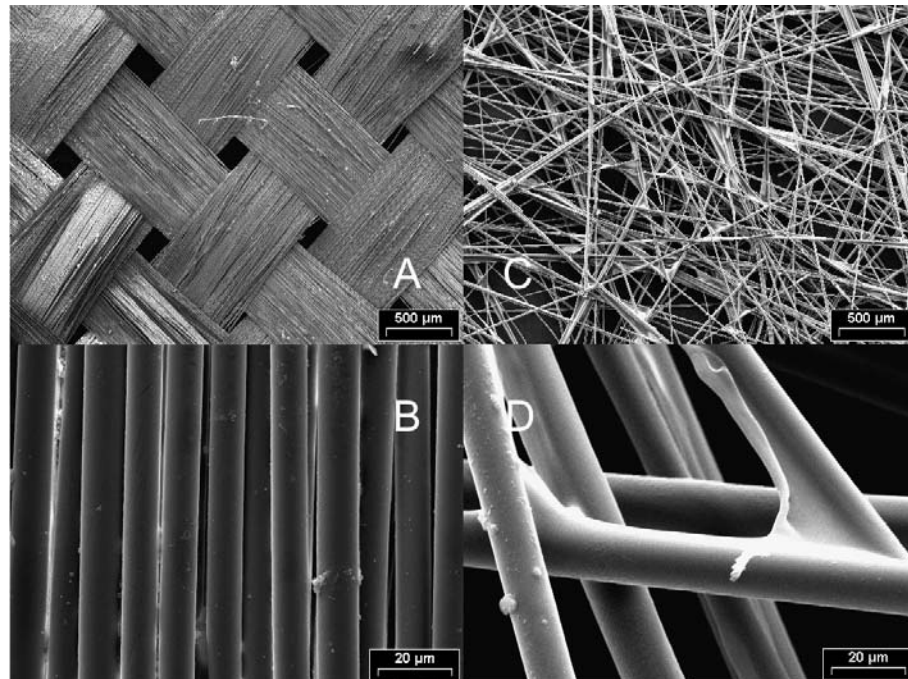
asegurar el aislamiento eléctrico entre los electrodos. En la Tabla 6.1 se muestra la denominación comercial de los materiales usados y algunas propiedades que se tuvieron en cuenta en la elección para esta aplicación.

*Tabla 6.1. Propiedades de los materiales usados como separadores*

Denominación comercial	Tipo de tejido	Tipo de vidrio	Peso (g/m <sup>2</sup> )	Espesor (μm)	Aglutinante	Nomenclatura
RT200	entrelazado	E	204	150	-	SM
AS40-C	velo	C	40	300	Acrílico	SV1
AI40-C	velo	C	40	300	Acrílico	SV2
AG-40AR	velo	AR	40	400	Acrílico	SV3

Como se aprecia en la Tabla 6.1, los materiales están formados por distinto tipo de vidrio. Los vidrios de tipo E presentan un buen aislamiento eléctrico, bajo contenido de álcali y son muy resistentes al agua, los vidrios de tipo C poseen una extremadamente alta resistencia a los químicos y los de tipo AR son vidrios altamente alcalinos, con un 25% de sodio y cal y ofrecen muy buena resistencia a los productos químicos pero no son muy buenos aislantes eléctricos [113]. La principal diferencia entre el SV1 y el SV2 es que el SV1 es soluble en estireno, mientras que el SV2 no.

La Figura 6.1 muestra imágenes SEM de las diferentes estructuras del tejido de los separadores usados. En la Figura 6.1A se aprecia que la malla del separador denominado SM está formada por el entrelazado de cientos de hilos de vidrio agrupados en forma paralela. Según la hoja de datos del fabricante, se acomodan 300 hilos de vidrio y se entrelazan a 90°. En la Figura 6.1B se magnifica parte del material SM y se aprecia que los hilos de vidrio, en



*Figura 6.1. Detalle de los materiales de fibra de vidrio. Vistas generales y ampliaciones de SM (A, B) y SV2 (C, D).*

concordancia con la hoja de datos del fabricante, efectivamente presentan un diámetro de 10  $\mu\text{m}$ . Se observa que la estructura resultante es bastante cerrada, con limitado espacio para la impregnación con electrolito. La Figura 6.1C muestra la estructura abierta que presenta el velo SV2, producto del apilado de fibras en direcciones aleatorias. Este tipo de distribución presenta una porosidad mucho mayor a la del material SM, permitiendo así el ingreso del electrolito con mayor facilidad y aumentando la cantidad de electrolito disponible para un mismo espesor del material. Sin embargo, para poder mantener en forma inalterable la disposición de las fibras es necesario utilizar un aglutinante que las vincule. Es por esto que los velos en general utilizan un acrílico en un porcentaje menor al 24%, cuya temperatura máxima de trabajo es 200 °C. En la Figura 6.1D se hace una magnificación del velo SV2 donde se aprecia como el acrílico vincula los hilos de vidrio dispuestos en forma no definida, aumentando así el volumen y la porosidad del material.

### 6.1.3 Caracterización electroquímica

En la sección 6.1.2 se hizo una descripción de las características de los materiales probados como separadores. Para determinar el desempeño electroquímico de éstos, se los caracterizó en los prototipos desarrollados. La malla SM y los velos SV1 y SV2 fueron probados en el prototipo P2, mientras que el velo SV3 en el prototipo P3. Las dimensiones de los retazos de los separadores se ajustaron de manera que no queden en contacto los electrodos, resultando generalmente en muestras cuadradas de 20 mm de lado.

Los electrodos positivos estuvieron conformados por parte del electrodo comercial proporcionado por investigadores de INIFTA (capítulo 5.3.2.2). Se ajustaron las dimensiones para obtener electrodos de aproximadamente 65 mAh.

Los electrodos negativos que formaron parte de las pruebas fueron realizados prensando a 300 MPa, en una matriz cilíndrica de 11 mm de diámetro, 100 mg de la aleación AB5052 (capítulo 5.3.2.1) molida y tamizada entre 44 y 125  $\mu\text{m}$ , con igual cantidad de CT. Los electrodos negativos resultantes presentan forma de disco de 1 mm de espesor y una capacidad de 30 mAh, trabajando de esta manera como limitante de la capacidad de la celda.

Para la caracterización electroquímica se ensamblaron los electrodos y el separador en el prototipo y se inundó el interior de la celda con KOH 8M como electrolito. Se estudió el desempeño de cada separador realizando ciclos electroquímicos de carga-descarga a 23 °C. La corriente de carga utilizada en todos los experimentos fue  $I_c = 10 \text{ mA}$  durante un período de 2,5 h y la corriente de descarga demandada fue -10 mA para la activación y estabilidad cíclica, mientras que para los estudios de “rate capability” las  $T_d$  variaron entre  $C_n/10$  y  $5C_n$ , fijando para todos los experimentos  $E_c = 600 \text{ mV}$ .

En la Figura 6.2 se muestran los resultados del ciclado electroquímico realizado con los separadores presentados en la Tabla 6.1. La primera prueba se realizó en el prototipo P2, con la malla SM y electrodos positivo y negativo de primer uso. El prototipo P2 estaba en la instancia inicial de diseño, por lo que tenía el resorte como elemento encargado de ejercer presión entre los elementos de la celda y a su vez como parte del circuito eléctrico hasta el electrodo negativo. Se realizaron 30 ciclos electroquímicos de manera de asegurar la correcta activación y realizar un número de ciclos que indique el comportamiento del separador. La máxima  $C_d$  con SM como separador fue obtenida en el ciclo 8, alcanzando los 29,7 mAh. Luego se observa un paulatino decaimiento hasta 25,6 mAh en el ciclo 30. Si se compara la

tasa de reducción de capacidad luego de la activación, entre el prototipo P2 con el separador SM y la obtenida para la aleación AB5052 en una celda de laboratorio (Figura 5.7, capítulo 5.3.2.1) se puede ver que el desempeño obtenido con SM en P2 es bastante inferior al de la celda de laboratorio. Sin embargo, al desarmar P2 luego de las pruebas de “rate capability” se visualizó óxido en el resorte (P2-M) (Figura 5.5, capítulo 5.3.1), por lo que se decidió modificarlo eliminando el resorte del camino eléctrico hacia el electrodo negativo.

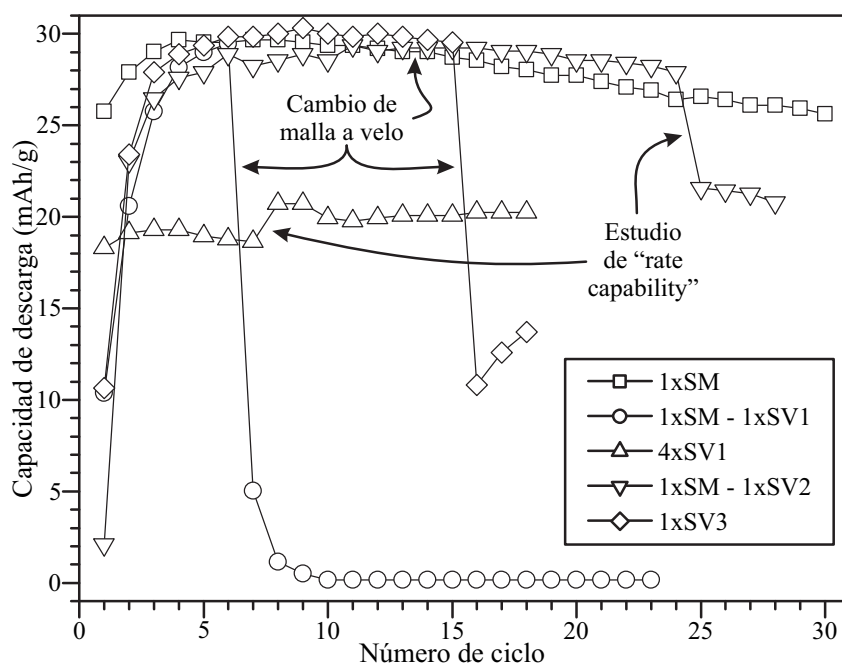


Figura 6.2. Estabilidad cíclica de separadores probados

Posteriormente se experimentó con el velo SV1. Para ello se prepararon electrodos positivo y negativo nuevos y se optó por realizar la activación de los electrodos con el anteriormente probado separador SM, y cambiar al separador SV1 recién en el ciclo 7. Se hicieron algunos ciclos con el SV1 y se obtuvo una capacidad de descarga nula, por lo que al desarmar P2 se comprobó que el separador SV1 estaba desintegrado, con los electrodos en cortocircuito.

Debido al resultado negativo obtenido con SV1 se desarmó la celda y se rearmó con 4 velos SV1 superpuestos, de manera de obtener un espesor mayor, comparable al de SM1. En la Figura 6.2 se muestran 18 ciclos de carga-descarga y se aprecia que con 4 SM1 se logra establecer el aislamiento eléctrico entre los electrodos. La  $C_a$  obtenida fue menor a la de la celda armada con SM, sin embargo esta prueba se realizó con electrodos que previamente habían sido usados con un solo separador SV1, los cuales habían estado varios ciclos en corto-circuito. Luego de las pruebas de “rate capability” (entre ciclo 7 y 8) se aprecia un incremento de la capacidad, lo que se atribuye a que el ciclado a elevadas corrientes de descarga puede haber activado nuevamente áreas superficiales afectadas luego del cortocircuito.

Para la caracterización del separador SV2, se armó el prototipo P2 con electrodos positivo y negativo nuevos y se realizaron primeramente 13 ciclos con el separador SM para asegurar la activación. La capacidad máxima obtenida fue de 29,4 mAh en el ciclo 11. Posteriormente se cambió al separador SV2, se continuó hasta el ciclo 24 en que se hizo el estudio

de “rate capability” y luego se concluyó el estudio realizando 4 ciclos más de carga-descarga. En la Figura 6.2 se observa que luego de la prueba de desempeño en función de la corriente de descarga se produce una importante reducción en la capacidad, indicando que las elevadas tasas de corriente afectan al separador SV2. Se supone que esto sucede debido a que el material con que está formado el aglomerante que vincula las fibras podría ser afectado por el flujo de aniones y cationes del electrolito en las descargas a elevada corriente, indicando que la aplicación de SV2 como separador estaría sujeta a descargas con reducidas tasas de corriente.

Por último se realizaron pruebas del velo SV3. Para esto se armó el prototipo P3 con electrodos positivo y negativo sin uso previo y con 55 kPa entre electrodos. Primero se realizaron 15 ciclos de carga-descarga con el separador SM para asegurar la activación completa de la celda, y posteriormente se cambió al velo SV3. Se realizaron 3 ciclos y se observó que la capacidad se redujo considerablemente, por lo que se decidió desarmar la celda y al inspeccionar se observó que el velo SV3 estaba desintegrado, al igual que como sucedió con SV1, no teniendo efecto positivo el hecho de que el tipo de vidrio con que está conformado sea especialmente diseñado para ambientes alcalinos.

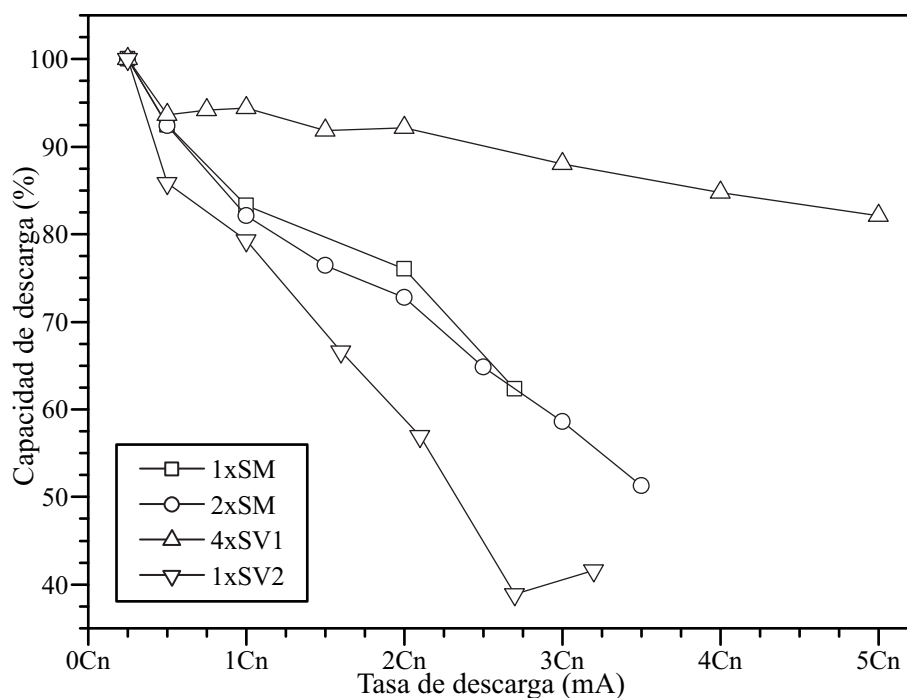


Figura 6.3. Estudio de “rate capability” en separadores

En la Figura 6.3 se muestra como respondieron los materiales usados como separadores con distintas  $T_d$ . En la figura se observa que la celda con 4 velos SV1 apilados fue la que mejor respondió, reduciendo la  $C_d$  solo 17,9% para tasas de 5Cn. Además, se puede destacar que todos los materiales probados muestran una reducción de al menos 6% cuando se aumenta la  $T_d$  de 0,25Cn a 0,5Cn.

#### 6.1.4 Conclusiones

- Como necesidad para caracterizar los prototipos desarrollados y debido a la imposibilidad de comprar separadores comerciales se hicieron pruebas con materiales basados en fibras de vidrio. Se estudió 1 malla y 3 velos, fabricados con diferentes tipos de vi-

drio.

- Los resultados obtenidos con la malla SM fueron satisfactorios, no mostrando deterioro del material en las pruebas realizadas, por lo que el material podría utilizarse como reemplazo de los separadores comerciales en pruebas de laboratorio.
- Los resultados obtenidos con los velos fueron diversos. Dos de ellos se desintegraron en los primeros ciclos, aunque el apilado de 4 velos SV1 mostró resultados aceptables. El velo de tipo SV2 respondió bien a los primeros ciclos pero luego de los estudios a elevadas tasas de corriente fue afectado. Debido a estos resultados no se recomienda el uso de velos como separadores de baterías.

## 6.2 Efecto de la presión de compactado de electrodos

### 6.2.1 Introducción

En esta sección se estudia como afecta la presión ejercida sobre los electrodos, que comprime el separador, en una batería de Ni-MH a su desempeño electroquímico, utilizando para la caracterización el prototipo P3 desarrollado en el capítulo 5.4. Los resultados de este estudio podrían formar parte de la optimización del método de fabricación de una batería comercial, donde normalmente los electrodos aislados con el separador se prensan con rodillos y posteriormente, dependiendo del formato de la batería, se enrollan o no y se encapsulan en la carcasa. La fuerza con que se presionan los elementos de la batería establece cuanto espacio disponible quedará en el separador para el posterior embebido con electrolito, pero a su vez también determina cuanto material activo se podrá contener en un determinado contenedor. Con los resultados de este estudio se intenta determinar la presión óptima de prensado de electrodos.

### 6.2.2 Materiales y métodos

Como material activo del electrodo negativo se utilizó la aleación AB5052 ( $\text{LaNi}_4\text{Co}_{0,31}\text{Mn}_{0,31}\text{Al}_{0,42}$ , capítulo 5.3.2.1) cuya capacidad máxima de descarga específica es de 309 mAh/g. Para la construcción de los electrodos se prensó a 300 MPa, 100 mg de polvo de aleación tamizado entre 44 y 74  $\mu\text{m}$  con igual cantidad de carbón teflonizado como soporte mecánico y conductor eléctrico. Los electrodos obtenidos presentan forma de disco de 11 mm de diámetro y aproximadamente 1 mm de espesor. La  $C_d$  esperada del electrodo es de 29 mAh.

Como cátodo de la batería se utilizó material proveniente del electrodo positivo proporcionado por investigadores de INIFTA (capítulo 5.3.2.2), cuya  $C_d$  específica es de 143 mAh/g. El mismo fue fraccionado para obtener muestras de aproximadamente 100 mg, de manera de tener una capacidad aproximada de 14 mAh. Las dimensiones de las muestras rectangulares obtenidas miden entre 6 y 8 mm de lado.

El separador utilizado fue una malla de tela de vidrio (capítulo 6.1) de 20 x 20 mm aproximadamente. La solución utilizada como electrolito fue KOH 8M.

Para la caracterización electroquímica, se utilizó el prototipo de batería P3 sin los o'ring (P3-I) (capítulo 5.4.1), de manera de minimizar la fuerza necesaria para superar el rozamiento estático entre la superficie de contacto del perno y la tapa de nylon. Se estudió como influyen presiones de 55, 110, 220 y 330 kPa aplicadas entre electrodos de la celda.

El primer estudio consistió en 15 ciclos electroquímicos de carga-descarga a 23 °C, asegurando la carga completa de los electrodos al proporcionarles corriente por un tiempo igual o mayor al 125 % del correspondiente a la  $C_n$ , y cortando la descarga en  $E_c = 600$  mV. La corriente de carga utilizada en todos los experimentos fue  $I_c = 10$  mA y el tiempo en que se aplicó la carga fue 2,5 h. La corriente demandada en la descarga fue  $I_d = -10$  mA.

Posteriormente se realizó un estudio de la respuesta en tensión de las baterías ante excitaciones controladas de corriente, variando el período de las perturbaciones entre 60 y 0,25 s. La corriente utilizada para esta prueba fue de  $\pm 20$  mA. El procedimiento para este estudio fue cargar totalmente la batería, descargarla hasta un estado de descarga (SOD) de 60%, realizar las pruebas correspondientes y completar el estudio con el resto de la descarga.

Por último se realizó un estudio de la capacidad en función del índice de descarga o “rate capability” con  $T_d$  entre  $C_n/10$  y  $5C_n$ . El potencial de corte fijado para la descarga fue de 600 mV.

El equipamiento utilizado para la caracterización electroquímica fue el ADYCON. Entre los distintos estudios se realizaron 2 ciclos de carga-descarga para asegurar el correcto funcionamiento de la celda.

### 6.2.3 Caracterización electroquímica

En la Figura 6.4 se encuentran los resultados de la activación y estabilidad en los primeros 15 ciclos de carga-descarga electroquímica a diferentes presiones. Como puede observarse, la activación completa se produce en los primeros ciclos. Si se analiza en forma separada el comportamiento que debería tener cada electrodo, se puede determinar que:

- El electrodo positivo presenta en celda de laboratorio una capacidad inicial de 132,8 mAh/g y una máxima específica de 143 mAh/g (Figura 5.7, capítulo 5.3.2.1). Debido a que la masa de los electrodos estudiados fue ajustada a 100 mg, los valores inicial y máximo de capacidad deberían ser 13,2 mAh y 14,3 mAh, respectivamente.
- La aleación del electrodo negativo utilizado presenta en celda de laboratorio una capacidad inicial de 190,9 mAh/g y una máxima específica de 309,2 mAh/g (Figura 5.7, capítulo 5.3.2.1). Debido a que los electrodos se prepararon con 100 mg de material activo, el valor inicial y máximo de capacidad deberían ser 19 mAh y 30,9 mAh, respectivamente.

Al comparar la capacidad obtenida con la equivalente a celdas de laboratorio se puede determinar que la celda en su conjunto no tiene una respuesta equivalente a la superposición de los electrodos individuales, ya que la capacidad inicial de cualquiera de los electrodos probados individualmente es superior a la obtenida por el prototipo. Sin embargo, para la mayoría de las presiones utilizadas entre electrodos se alcanza la capacidad máxima en apenas tres ciclos de carga-descarga. En cuanto a la estabilidad cíclica, todos los electrodos se mantuvieron casi invariantes a lo largo de los 15 ciclos estudiados, y la celda con 110 kPa entre electrodos fue la que mayor capacidad de descarga obtuvo, alcanzando los 13 mAh/g.

En la Figura 6.5 se presentan las respuestas transitorias de potencial ( $E$ ) cuando las celdas son sometidas a cargas y descargas con corriente constante de 20 mA durante diferentes períodos de tiempo. Se destaca que el mejor comportamiento se produce con una menor variación en el potencial, indicando que se producen menores pérdidas en impedancia inter



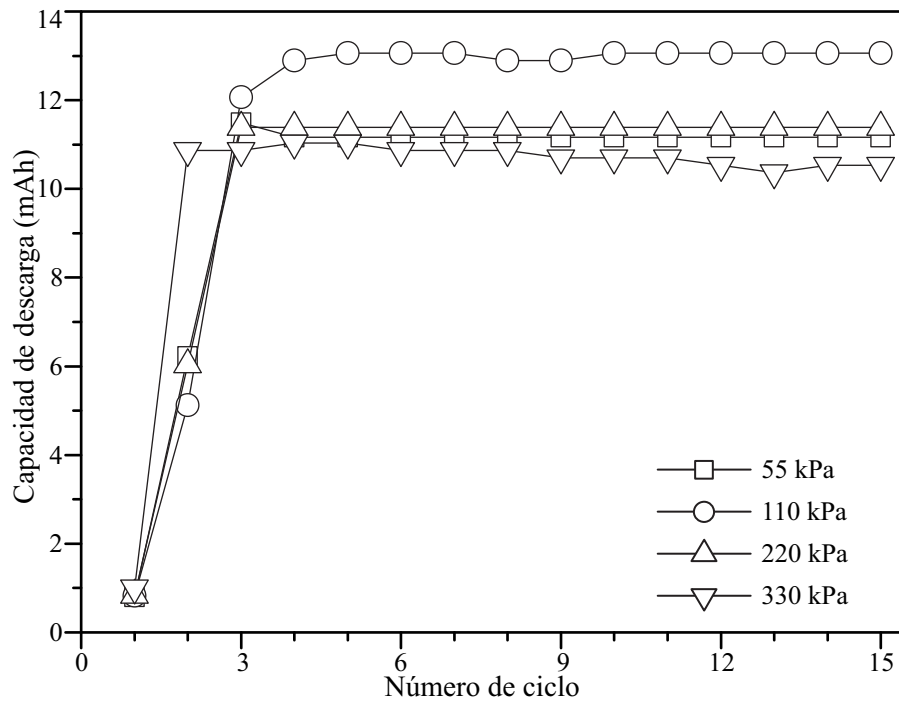


Figura 6.4. Activación y estabilidad cíclica.

nas (polarización, resistencia del electrolito, de transferencia de carga, etc). Como se puede observar en la Figura 6.5, la celda con 110 kPa es la que presentó menor variación en el potencial, indicando nuevamente que la mayor presión entre electrodos afecta al desempeño por la posible limitación en la cantidad de electrolito disponible en el separador.

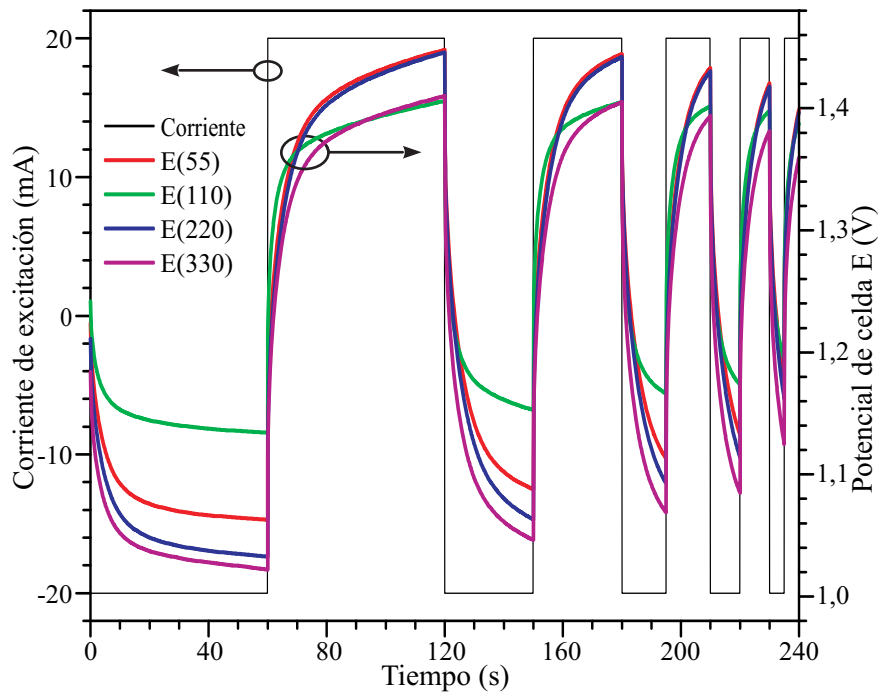


Figura 6.5. Potencial de celda ante cargas y descargas.

En la Figura 6.6 se observa como varía el potencial de celda con respecto a  $E_0$ , cuando la misma es cargada y descargada con escalones de 20 mA de intensidad. Como se aprecia en la Figura 6.6, la evolución de la tensión tiene un típico comportamiento análogo a circuitos

resistivo-capacitivo en cascada, donde la tensión no puede alcanzar instantáneamente el potencial correspondiente al régimen estacionario, sino que por el contrario evoluciona según las constantes de tiempo (RC) determinadas por el sistema.

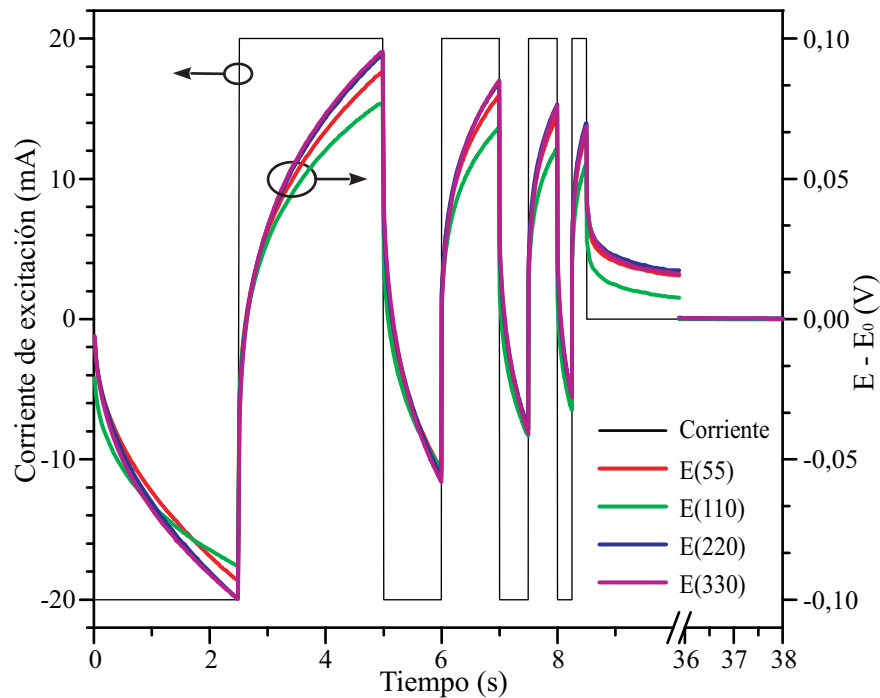


Figura 6.6. Variación del potencial ante cargas/descargas rápidas.

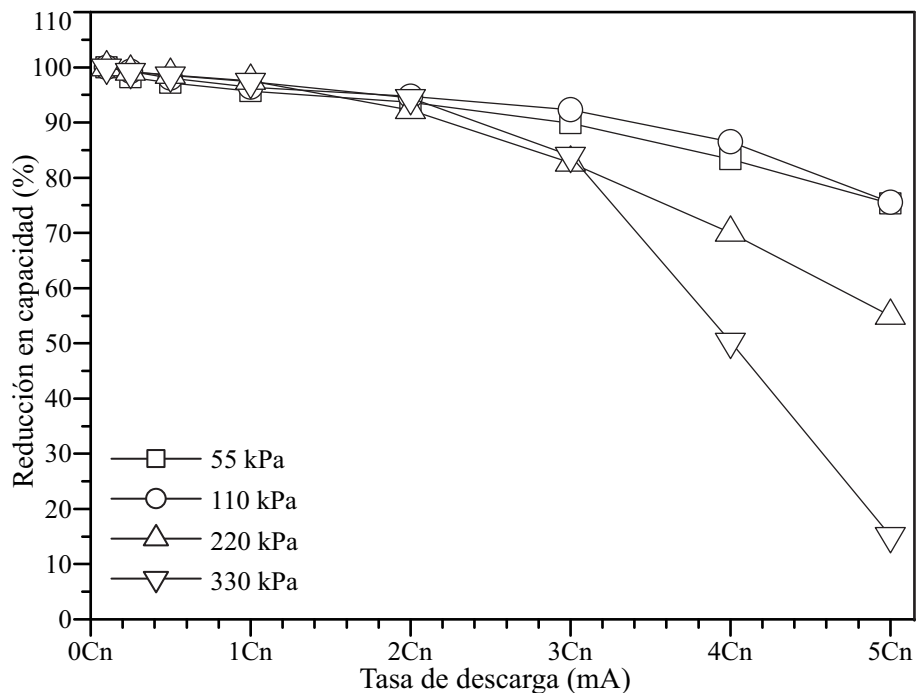


Figura 6.7. Capacidad para diferentes  $T_d$ .

En la Figura 6.7 se muestra como se reduce la capacidad en función de la  $T_d$ , pudiendo observarse que para tasas de corriente de hasta  $2C_n$  prácticamente no se afecta la  $C_d$ , mientras que a partir de  $3C_n$  se distingue una tendencia a disminuir la capacidad con la presión entre electrodos, pudiendo indicar que esta presión reduce el espacio disponible en el separador

para la cantidad de electrolito que la reacción requiere, aumentando la resistencia y limitando así la reacción. Como puede observarse en la Figura 6.7, las celdas con 55 y 110 kPa fueron las que mejor comportamiento presentaron, reduciendo la  $C_d$  solo en un 24,5% para índices de  $5C_n$ .

#### 6.2.4 Conclusiones

- Las celdas estudiadas se activaron en los primeros ciclos, y la máxima capacidad de descarga fue de 13 mAh para la celda con 110 kPa de presión entre electrodos.
- El estudio de la capacidad en función de la  $T_d$  mostró que para tasas menores a  $2C_n$  las celdas prácticamente no se ven afectadas en su capacidad de descarga, mientras que para índices mayores la celda con 110 kPa entre electrodos fue la que mejor comportamiento presentó, reduciendo su capacidad en 24,5% para una  $T_d$  de  $5C_n$ .
- La celda con 110 kPa entre electrodos presentó la menor variación del potencial ante perturbaciones con escalones de corriente constante, indicando menores pérdidas en impedancia internas.

### 6.3 Optimización del método de carga analizando la presión de gases en el interior de la celda.

#### 6.3.1 Introducción

Con la versión final del prototipo P3 desarrollado en el capítulo 5, se contempló la estanqueidad del interior de la celda y la facilidad para la ubicación de un transductor de presión. La presión interna de gases en una batería de Ni-MH es un problema que puede afectar el desempeño de la celda, pudiendo en algunas condiciones hasta deteriorar el material activo de los electrodos. Otros investigadores, como Cha y col. [114] han estudiado experimentalmente la evolución de gases en celdas de Ni-Cd y Ni-MH, comparando diferentes métodos de carga y descarga y determinando que el material activo del electrodo negativo debe estar en exceso en la celda, pero sin establecer las condiciones óptimas de carga o descarga. Zhang y col. [115] han estudiado el efecto de la carga de una batería con corriente pulsada, obteniendo una reducción en la presión interna de gases con respecto a la carga de la celda con corriente constante, y una aparente mejora en los ciclos de vida. Sin embargo, al analizar los resultados se verifica que en realidad el método de corriente continua aplica más carga que el método pulsado y obtienen prácticamente la misma  $C_d$ , por lo que se puede inferir que al cargar con corriente continua se está realizando una sobrecarga extra en la batería, y de ahí el incremento en la presión interna. Shi y col. [116] estudiaron la evolución de gases durante la carga rápida de una batería de 8 Ah de fabricación propia y obtuvieron que el incremento en la presión interna estaba determinado principalmente por la evolución de hidrógeno gaseoso, desarrollando un modelo que determina, en función de la temperatura, los parámetros de cinéticos de la evolución de hidrógeno. Sin embargo, no especifican la cantidad de materiales activos utilizados en cada electrodo de la batería, por lo que la evolución principalmente de hidrógeno al cargar la celda con cargas rápidas, podría deberse a que se encuentra el electrodo negativo como limitante de la capacidad en la batería.

En esta sección se estudia como afectan distintos métodos de carga y descarga a la

acumulación de gases en el interior de la celda. Con los resultados de este estudio se intenta determinar las condiciones óptimas de carga de una celda, analizando la eficiencia energética, o sea la relación de energía recibida con respecto a la energía entregada, la presión de gases en el interior debida a diferentes tiempos y tasas de carga, así como a diferentes tasas de descarga.

### 6.3.2 Materiales y métodos

Como material activo del electrodo negativo se utilizó la aleación AB5052 ( $\text{LaNi}_4\text{Co}_{0,31}\text{Mn}_{0,31}\text{Al}_{0,42}$ , capítulo 5.3.2.1) cuya capacidad máxima de descarga específica es de 309 mAh/g. Para la construcción de los electrodos se prensó a 300 MPa, 100 mg de polvo de aleación tamizado entre 44 y 74  $\mu\text{m}$  con igual cantidad de carbón teflonizado como soporte mecánico y conductor eléctrico. Los electrodos obtenidos presentan forma de disco de 11 mm de diámetro y aproximadamente 1 mm de espesor. La  $C_d$  del electrodo es de 31 mAh.

Como cátodo de la batería se utilizó material proveniente del electrodo positivo proporcionado por investigadores de INIFTA (capítulo 5.3.2.2), cuya  $C_d$  específica es de 143 mAh/g. La masa de la muestra fue 140 mg, obteniendo así una capacidad aproximada de 20 mAh. La muestra obtenida presentó forma cuadrada de 8 mm de lado.

El separador utilizado fue una malla de tela de vidrio (capítulo 6.1) de 20 x 20 mm aproximadamente. La solución utilizada como electrolito fue KOH 8M.

Para la caracterización electroquímica, se utilizó el prototipo de batería P3 con los o'ring (P3-I) (capítulo 5.4.1) colocados, de manera de asegurar la estanqueidad del sistema. Para medir la presión en el interior de la celda ( $P_i$ ) se utilizó el transductor marca Siemens, el cual está preparado para medir en ambientes corrosivos desde vacío hasta 600 kPa.

El primer estudio electroquímico consistió en 15 ciclos de carga-descarga a 23 °C. La corriente de carga utilizada fue  $I_c = 10$  mA, durante un período de 2,4 h. La corriente demandada en la descarga fue  $I_d = -10$  mA. El potencial de corte para este primer estudio como para todos los restantes experimentos se fijó en  $E_c = 600$  mV.

Posteriormente se analizó la  $C_d$  y la  $P_i$  en función de la tasa de carga ( $T_c$ ), evaluando la misma entre  $C_n/10$  y  $5C_n$ . La  $T_d$  utilizada fue  $C_n/2$ .

Luego se caracterizó como afecta el tiempo de carga a la  $P_i$ , a la  $C_d$  y a la eficiencia de la celda, evaluando el comportamiento al variar el tiempo de carga entre el 80% y 130% del equivalente a la  $C_n$ . El estudio se realizó para  $T_c$  entre  $C_n/2$  y  $2C_n$ . La  $T_d$  para este estudio también fue  $C_n/2$ .

Por último se analizó la  $C_d$  y la  $P_i$  en función de la  $T_d$ . La  $T_c$  utilizada fue  $C_n$  y las  $T_d$  variaron entre  $C_n/10$  y  $5C_n$ .

El equipamiento utilizado para la caracterización electroquímica fue el galvanostato de fabricación propia, desarrollado en el Capítulo 7. Entre los distintos estudios se realizaron 2 ciclos con las mismas condiciones de carga-descarga para confirmar el correcto funcionamiento de la celda.

### 6.3.3 Caracterización electroquímica

En la Figura 6.8 se muestran los resultados del potencial de celda y presión de gases en

el interior del prototipo durante los primeros 15 ciclos de carga-descarga electroquímica. Como el electrodo positivo se encuentra como limitante de la capacidad debido a que presenta menor material activo que el electrodo negativo, será el primero que alcance la capacidad máxima durante la carga, por lo que toda carga adicional producirá la evolución de oxígeno gaseoso, como se explicó en el capítulo 1.2.2.1. En la Figura 6.8 se puede observar que con cada ciclo se produce un aumento de la presión interna durante el período de tiempo en que se sobrecarga la celda, alcanzándose con el correr de los ciclos una presión de equilibrio en el orden de los 275 kPa. Es importante destacar que al finalizar cada período de carga, la presión interior se reduce debido a la recombinación de gases que se produce entre el  $O_2$  del electrodo positivo y el hidrógeno presente en el electrodo negativo, formando  $H_2O$  o  $OH^-$ , y manteniendo así la concentración de electrolito. La velocidad de recombinación de gases está determinada por el tiempo que necesita el  $O_2$  gaseoso en llegar al electrodo negativo, requiriendo en este proceso atravesar el separador embebido en electrolito.

Con línea continua se grafica en la Figura 6.8 el potencial de la celda, apreciando que el mismo aumenta durante la carga, alcanzando potenciales superiores a 1,55 V. Durante la descarga, el potencial se mantiene entre 1,1 y 1,0 V mientras ocurre la reacción química de transformación de  $NiOOH$  en  $Ni(OH)_2$  en el electrodo positivo. Finalizada la reacción, el potencial de celda se reduce drásticamente y el equipo finaliza la descarga para comenzar la carga del siguiente ciclo.

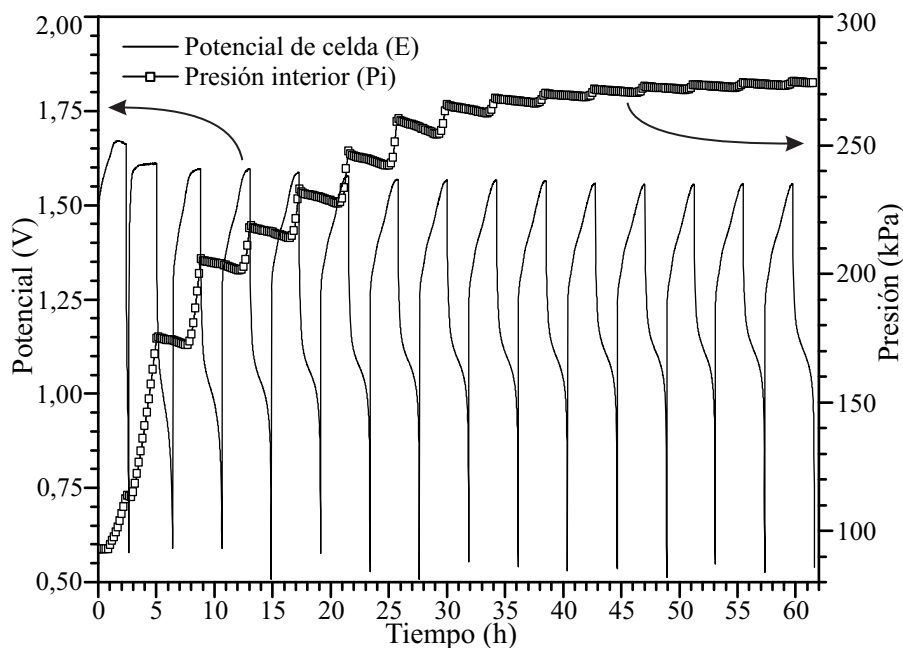


Figura 6.8. Potencial y presión de gases durante activación.

En la Figura 6.9 se muestra la capacidad máxima de descarga obtenida durante los primeros 15 ciclos de carga-descarga. Se aprecia, al igual que experiencias anteriores realizadas con similares materiales y métodos de preparación de la celda, que la misma se activa en los primeros ciclos electroquímicos, alcanzando una capacidad máxima de descarga de 18,7 mAh. La estabilidad observada en la capacidad de descarga asegura el correcto funcionamiento de la celda y las condiciones necesarias para realizar otros estudios.

En las siguientes experiencias, para poder analizar y comparar la presión interior de la celda en cada condición de carga o descarga, se graficó cada curva considerando como pre-

sión cero el valor mínimo presentado durante el período de carga.

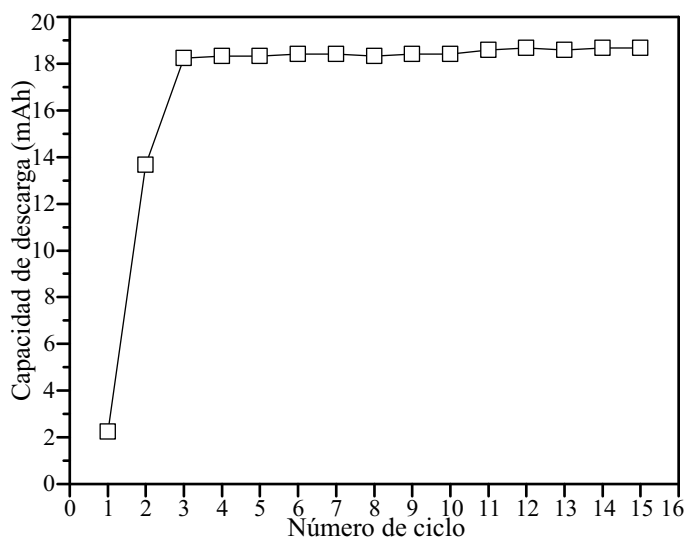
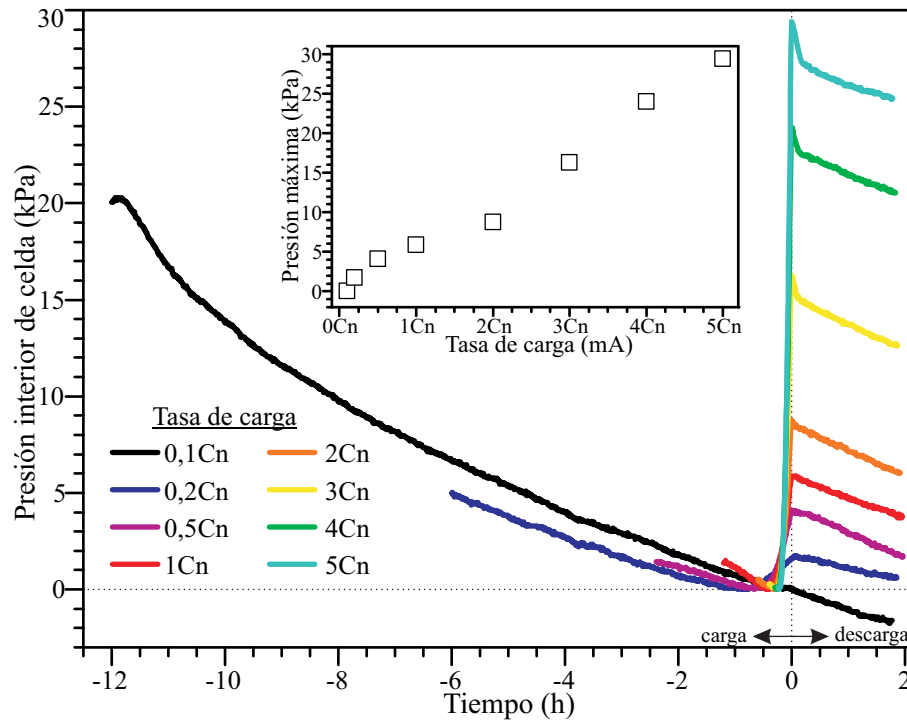


Figura 6.9. Capacidad de descarga durante los primeros 15 ciclos de activación

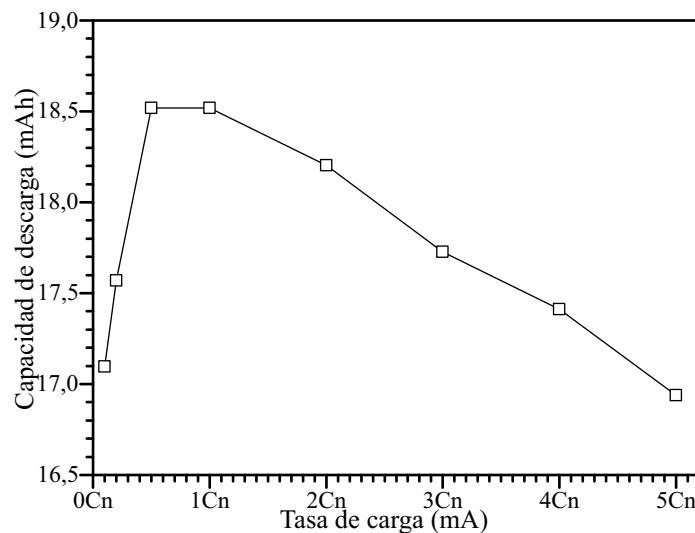
El primer estudio que se realizó, luego de los primeros 15 ciclos de activación, fue el análisis de la  $C_d$  y  $P_i$  de la celda en función de la  $T_c$ . En la Figura 6.10 se muestran los resultados de la presión de  $O_2$  para  $T_c$  entre  $0,1C_n$  y  $5C_n$ . El tiempo de carga aplicado fue el requerido para inyectar una carga de  $1,2C_n$ , el mismo utilizado en experiencias anteriores (capítulos 3.1.2, 3.2.2, 3.3.2, 6.2.2) para asegurar la carga completa de la celda. Debido a que para poder variar la  $T_c$  aplicando la misma cantidad de carga se necesitan ajustar distintos tiempos de carga, en el eje de las abscisas se consideró como tiempo 0 la finalización de la carga de la celda, de modo que las descargas se inician en el mismo punto. De esta manera, en los gráficos, las cargas quedan indicadas con tiempos negativos y las descargas con positivos.

En el detalle de la Figura 6.10 se muestran las presiones máximas para cada  $T_c$ , permitiendo de esta manera realizar una comparación con mayor claridad. Puede observarse que la presión máxima aumenta prácticamente en forma proporcional a la  $T_c$ , determinando que tasas superiores, si bien permiten realizar la carga con mayor rapidez, también pueden producir valores de presión que ocasionen, en baterías comerciales, la apertura de una válvula de seguridad exponiendo los electrodos a su posterior degradación. Como puede observarse en la Figura 6.10, durante las descargas y gran parte del tiempo de carga, la  $P_i$  disminuye debido a la recombinación del  $O_2$ . Se puede ver entonces, que a mayor tasa de carga la presión remanente al final de la descarga es mayor. Esto hace que en sucesivos ciclos de carga/descarga se pueda ir acumulando presión hasta niveles no convenientes. Dado que el régimen de descarga suele estar fijado por el requerimiento de la aplicación, es conveniente controlar la tasa de carga, a fin de minimizar este efecto acumulativo. De esta manera, la velocidad de recombinación de gases alcanzaría a compensar el incremento de presión producido durante la sobrecarga.

En la Figura 6.10 se aprecia que las únicas tasas que no terminan con una presión superior a la inicial, para este sistema en particular de electrodos, separador, celda,  $T_d$ , etc, son las  $T_c$  de  $0,1C_n$ ,  $0,2C_n$  y  $0,5C_n$ .



En la Figura 6.11 se muestra la  $C_d$  obtenida para cada  $T_c$ , observando que existe un rango comprendido entre  $0,5C_n < T_c < C_n$  que resulta óptimo para obtener las mayores capacidades de descarga. Como anteriormente se determinaron las  $T_c$  necesarias para que no se produzca un paulatino incremento de la  $P_i$  durante un ciclado continuo, al compararlas con las  $T_c$  que presentan la mayor  $C_d$ , se puede concluir que la  $T_c$  de  $0,5C_n$  es la que presenta el mejor compromiso entre  $P_i$  y  $C_d$  máxima de la celda.



En la Figura 6.12 se muestran los resultados del estudio de la  $P_i$  de la celda para tiempos de carga comprendidos entre el 80% y el 130% del equivalente a la  $C_n$ . En los estudios anteriores, siempre se aseguraba la carga de la batería aplicándole corriente por un período de tiempo equivalente al 120% o más de la  $C_n$ , sin embargo en este caso se estudia como

influye el tiempo de carga para  $T_c$  entre  $C_n/2$  y  $2C_n$ . Es importante notar que la  $P_i$  no solo depende del tiempo de carga sino también de la  $T_c$ , como se aprecia al comparar, por ejemplo las curvas correspondientes a la carga del 100% de la  $C_n$ , donde la sobrepresión alcanzada para una  $T_c$  de  $C_n/2$  es inferior a la de  $2C_n$ .

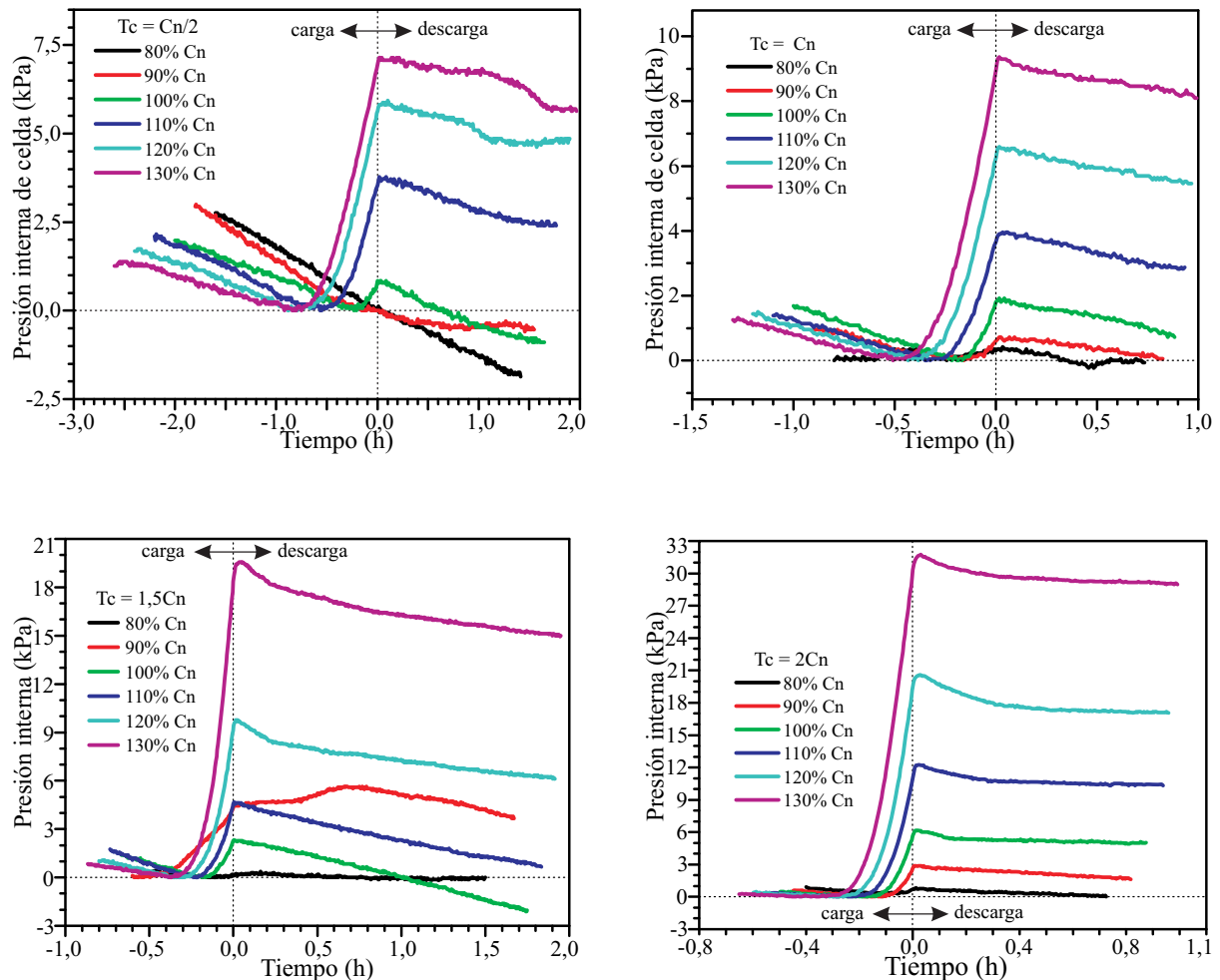


Figura 6.12. Efecto de la variación del tiempo de carga para diferentes  $T_c$

La Figura 6.13 resume los valores máximos de  $P_i$ , al variar el tiempo de carga entre 80% y 130% del equivalente a la  $C_n$ , para  $T_c$  entre  $C_n/2$  y  $2C_n$ . Este gráfico permite comparar simultáneamente los resultados de las figuras anteriores y determinar que la  $T_c$  tiene mayor efecto sobre la  $P_i$  que el tiempo de carga. Al comparar la evolución de la  $P_i$  con el aumento del tiempo de carga, se ve que para  $T_c$  de  $C_n/2$  y  $C_n$ , la presión máxima alcanzada crece casi linealmente para tiempos de carga mayores al 100% del equivalente a  $C_n$ , sin embargo, para  $T_c$  de  $1,5C_n$  y  $2C_n$ , la  $P_i$  de la celda presenta un crecimiento exponencial. Estos datos son importantes ya que el hecho de sobrecargar la celda tiene un efecto mucho más nocivo cuando se realiza a elevadas  $T_c$ . Otra vez es importante destacar que teniendo el sistema completamente caracterizado y las condiciones de uso preestablecidas, se puede optimizar la tasa y el tiempo de carga y sobrecarga.

En la Figura 6.14 se muestran los resultados de las  $C_d$  y la eficiencia energética para distintos tiempos y tasas de carga. La eficiencia está determinada por la relación entre la



capacidad de descarga y la carga aplicada. De la Figura 6.14 se puede observar que si bien la  $C_d$  siempre aumenta con el tiempo de carga, la eficiencia de la celda en cambio se ve reducida. Solo para  $T_c$  superiores a  $0,5C_n$  y tiempos de carga entre el 80% y 90% del equivalente a la capacidad nominal se obtiene la máxima eficiencia de la celda. Esto indica que a nivel eficiencia tampoco es conveniente sobrecargar la celda, ya que el aumento en  $C_d$  es menor en relación a la carga aplicada.

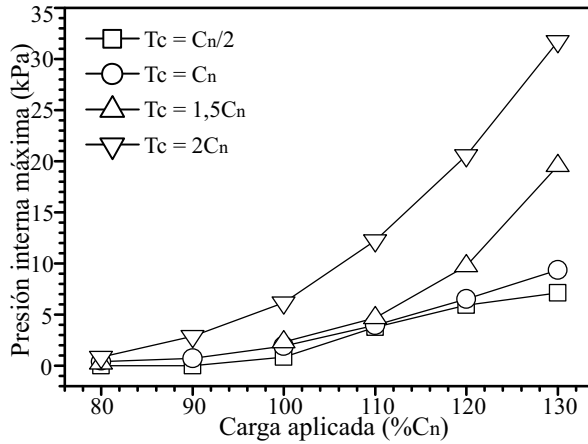


Figura 6.13. Sobrepresiones máximas para diferentes tiempos de carga y  $T_c$

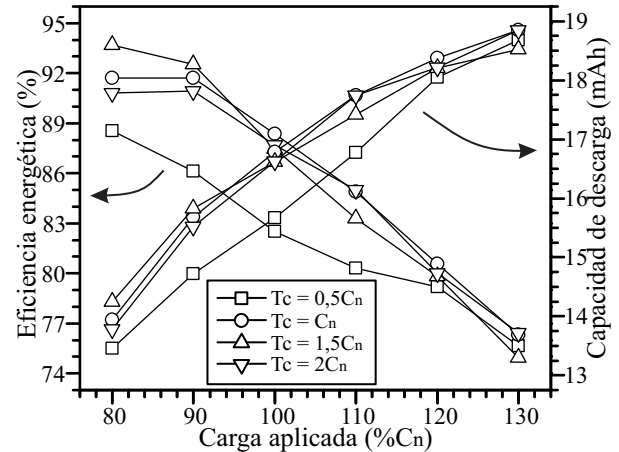


Figura 6.14.  $C_d$  y eficiencia energética para diferentes tiempos y tasas de carga

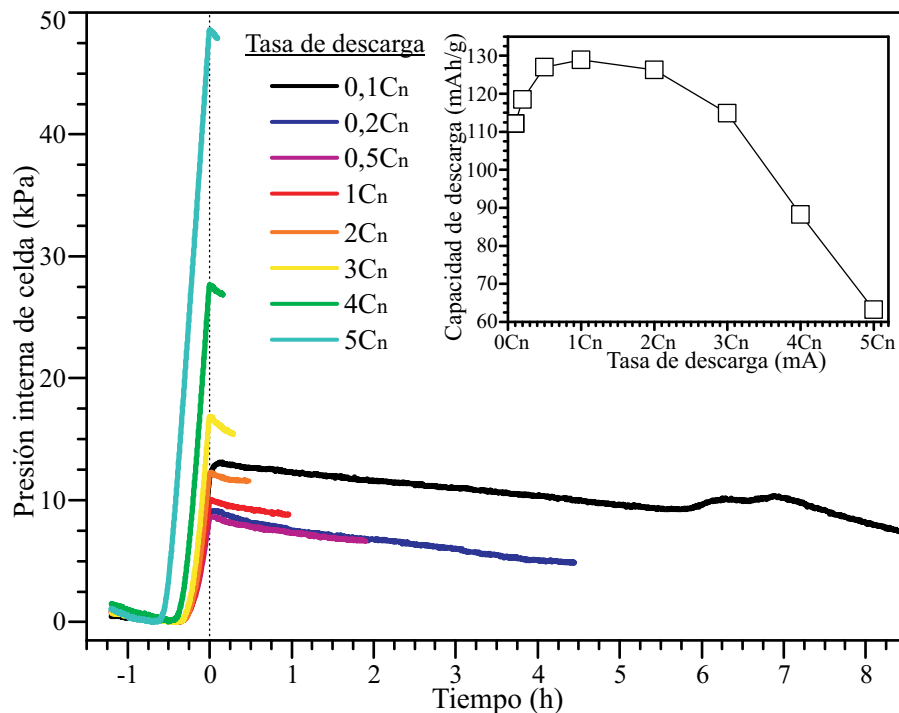


Figura 6.15. Evolución temporal de la presión interior y capacidad de descarga para diversas tasas de descarga

En la Figura 6.15 se muestran los resultados del estudio de la  $P_i$  y  $C_d$  para  $T_d$  entre  $0,1C_n$  y  $5C_n$ . Los resultados de esta caracterización parecieran mostrar que la  $P_i$  de la celda aumenta con la  $T_d$ , lo que no sería correcto ya que la  $T_c$  y el tiempo de carga se mantienen constantes para todas las curvas. Lo que realmente sucede es que al aumentar la  $T_d$ , aumentan las pér-

didadas por resistencias óhmicas en la celda, causadas por resistencias de contacto, electrolito, etc. Esto significa que del potencial efectivo de la celda se ve reducido por un potencial proporcional a  $I_d$ , causado por las pérdidas óhmicas. Como el galvanostato está programado para que la descarga de la celda se termine cuando el potencial sea inferior a 600 mV (en este caso), al aumentar la  $T_d$  aumenta la  $I_d$ , por lo que el equipo también cortará antes, provocando que no se descargue totalmente el electrodo positivo. Así, con el incremento de la  $T_d$ , menos se descarga el electrodo positivo, ocasionando una sobrecarga en el siguiente ciclo. Como los ciclos se programaron en orden creciente con la  $T_d$ , esto es, primero el ciclo con  $T_d = 0,1C_n$  y último el ciclo con  $T_d = 5C_n$ , con el incremento de la  $T_d$ , menos se descarga el electrodo positivo y más se sobrecarga la celda en el ciclo posterior, explicando así por qué aumenta la  $P_i$  de la celda con la  $T_d$ . En el detalle de la Figura 6.15 se muestran las máximas  $C_d$  para el rango de  $T_d$  estudiado, observando que para tasas entre  $0,5C_n$  y  $2C_n$  se produce la máxima capacidad de descarga.

#### 6.3.4 Conclusiones

- Se comprobó el correcto funcionamiento de la celda, activándose completamente en el tercer ciclo electroquímico y alcanzando una capacidad máxima de descarga de 18,7 mAh.
- Se determinó que para utilizar la celda en forma ininterrumpida, con una tasa de descarga de  $0,5C_n$ , la tasa de carga debe ser menor o igual a  $0,5C_n$  para asegurar que la presión interna de gases no aumente con los ciclos. La máxima capacidad de descarga se obtuvo para tasas de carga entre  $0,5C_n$  y  $C_n$ .
- Del estudio de la presión interior de celda para diferentes tiempos y tasas de carga, se observó que existe un compromiso entre las tasas y tiempos de carga y descarga para asegurar que la velocidad de recombinación sea superior a la de evolución de gases. Sin embargo, para tasas de carga superiores a  $0,5C_n$  y tiempos de carga entre el 80% y 90% del equivalente a la capacidad nominal se obtuvieron las mayores eficiencias, por lo que una posibilidad de realizar cargas rápidas sin elevar la presión interior es cargando hasta el 90% de la capacidad nominal.
- Del estudio de la presión interior en función de la tasa de descarga, se verificó que el ciclado continuo a elevadas tasas de descarga puede ocasionar que el electrodo positivo no se descargue totalmente y se produzca un paulatino incremento de la presión debido a la sobrecarga en el ciclo siguiente. Las máximas capacidades de descarga se obtienen para tasas entre  $0,5C_n$  y  $2C_n$ .

## Capítulo 8. Conclusiones

### 8.1 Conclusiones generales

Se analizaron los componentes de una batería Ni-MH para comprender el rol de cada uno y así poder mejorar el funcionamiento en primera instancia, y luego desarrollar un prototipo de batería Ni-MH con un galvanostato que constituyen un conjunto útil para estudios tanto didácticos como de aplicación a baterías comerciales. Se llegaron a las siguientes conclusiones:

- Se estudió la aleación formadora de hidruros  $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$ . Se prepararon electrodos negativos con el sinterizado de polvos de dicha aleación y Cu. Se comprobó que el recocido producido en el sinterizado provocó una elevada interdifusión Ni-Cu, modificando la aleación y reduciendo la capacidad de descarga electroquímica (130 mAh/g vs. 230 mAh/g reportado [54, 55]). Los resultados obtenidos por la técnica de espectroscopía mecánica verificaron la aparición de dislocaciones tras los ciclos de hidruración/deshidruración y el cambio de fase de solución sólida a hidruro y viceversa en los calentamientos/enfriamientos.
- Se elaboró la aleación  $\text{LmNi}_4\text{Co}_{0,31}\text{Mn}_{0,31}\text{Al}_{0,42}$  (Lm = Mischmetal rico en La), que se caracteriza por el reducido contenido de Co. El estudio de la estructura cristalina confirmó la presencia de una sola fase y una distribución homogénea de los elementos constituyentes. Se estudió como incide en el desempeño electroquímico el estado de oxidación y el tamaño inicial de las partículas de aleación con que se prepara el electrodo negativo. Los resultados de la caracterización electroquímica mostraron que los electrodos preparados con aleación molida al momento de realizarlos, con tamaño inicial de partícula entre 37 y 74  $\mu\text{m}$  presentan la mayor capacidad de descarga (322 mAh/g). El buen desempeño obtenido en capacidad de descarga, estabilidad cíclica, “rate capability” y auto-descarga, sumado al reducido contenido de Co, representan un gran potencial para su aplicación en baterías comerciales de Ni-MH.
- Se analizó el efecto de la sustitución de La por Mg en la aleación  $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_{3,8}\text{Co}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Al}_{0,4}$  ( $0 < x < 0,2$ ). Los resultados obtenidos por XRD, SEM y EDS demostraron que el agregado de Mg a aleaciones madre fabricadas previamente, es satisfactorio por la técnica de aleado mecánico. Los resultados de la caracterización electroquímica indicaron que el agregado de Mg no aumenta la capacidad de descarga, pero mejora el desempeño en estabilidad cíclica y “rate capability”. La máxima capacidad de descarga obtenida fue 182 mAh/g para la aleación  $\text{LaNi}_{3,8}\text{Co}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Al}_{0,4}$ , indicando que el reducido tamaño de partícula resultante luego de la molienda mecánica produce una elevada área superficial accesible a la formación de óxido.
- Se estudió el uso de carbón activado como almacenador electroquímico de energía. En

los resultados del análisis superficial se obtuvo que el porcentaje de microporosidades es 93% y que el área superficial es del orden de  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ , indicando un alto valor de área específica. En los experimentos electroquímicos se comprobó que el carbón activado presenta un comportamiento de tipo capacitivo. La capacidad máxima de descarga obtenida fue  $164 \text{ mAh/g}$ , la potencia específica inicial  $173 \text{ W/Kg}$  y la energía específica  $106 \text{ Wh/Kg}$ , indicando que el carbón activado analizado es propicio para su aplicación en supercapacitores.

Se mostró el proceso evolutivo por el que fue pasando el diseño de un prototipo para lograr integrar en un dispositivo los elementos necesarios de una batería de Ni-MH. De la caracterización del primer prototipo se detectaron errores, se decidió plantear un nuevo diseño y se concluyó que es una instalación sencilla con posibles fines didácticos. En el segundo prototipo se logró un diseño versátil, permitiendo armar la celda con facilidad, con electrodos de diferentes tamaños y aislados por un separador; sin embargo se detectaron problemas como la imposibilidad de controlar la presión entre electrodos y de conductividad eléctrica en el contacto hacia el electrodo negativo, por lo que se decidió plantear otro nuevo diseño. En el tercer prototipo se logró variar en forma controlada la presión entre electrodos, se solucionó el problema del contacto eléctrico y se hicieron modificaciones adicionales que permiten medir la presión gaseosa en el interior de la celda.

- De la caracterización de las distintas versiones de prototipos desarrollados, se estudiaron materiales basados en fibras de vidrio para su aplicación como separador eléctrico en la celda. Los resultados obtenidos con una malla constituida por fibras tramadas, fueron satisfactorios, no mostrando deterioro del material en las pruebas realizadas, por lo que se concluye que el material podría utilizarse como reemplazo de los separadores comerciales en pruebas de laboratorio. También se analizó como afecta al desempeño electroquímico de una batería la presión con que son ensamblados los electrodos y el separador, mediante el uso de masas de diferente peso compactando el separador entre los electrodos. Los resultados de los estudios electroquímicos mostraron que la celda con  $110 \text{ kPa}$  entre electrodos fue la que mejor comportamiento presentó. Del estudio de la presión interior de gases de celda, para diferentes tiempos y tasas de carga y descarga, se observó que existe un compromiso entre las tasas y tiempos de carga y descarga para asegurar que la velocidad de recombinación de gases sea superior a la de evolución de los mismos. Se determinó que para poder utilizar la celda en forma ininterrumpida sin control de sobrecargas, es necesario utilizar tasas de carga y descarga menores o iguales a  $0,5C_n$  para asegurar que el valor medio de la presión interna de gases no aumente con el ciclado. Además se determinó que una posibilidad de realizar cargas rápidas sin elevar la presión interior de la celda es cargando solo hasta el 90% de la capacidad nominal.

Por último se desarrolló el diseño completo y la construcción de un galvanostato configurable mediante un software de PC, describiendo en forma detallada las especificaciones técnicas y las ventajas de los objetivos planteados. Este equipo puede ser usado para caracterizar electroquímicamente tanto el prototipo de batería Ni-MH como baterías comerciales, y también celdas electroquímicas de laboratorio.

## 8.2 Trabajos a futuro

La interdifusión de Cu-Ni producida durante el sinterizado de la aleación  $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$  y

Cu modificó las propiedades microestructurales y electroquímicas de la aleación, por lo que se propone como trabajo a futuro optimizar el proceso de sinterizado de manera de asegurar que el Cu actúe como soporte mecánico sin alterar la aleación absorbidora de hidrógeno. Esto permitiría caracterizar distintas aleaciones y correlacionar los resultados obtenidos de utilizar la técnica de fricción interna.

En la caracterización del efecto de Mg en una aleación con reducido contenido de Co, donde se utilizó la técnica de aleado por molienda mecánica, se obtuvo un reducido tamaño de partículas, afectando la capacidad de descarga electroquímica de la aleación. Si bien no se presentan resultados en la tesis, fue comprobado en algunas experiencias que la capacidad de descarga de la aleación se recupera mediante el recocido de la aleación luego de la molienda mecánica. Es por esto que se propone como trabajo a futuro, completar la caracterización de la sustitución de La por Mg, incorporando en el proceso de fabricación de la aleación el recocido de la misma, posteriormente a la molienda mecánica. Dentro de la propuesta se desea hallar el tiempo y la temperatura de recocido que mejor permitan recuperar la capacidad nominal de la aleación, comparando los nuevos resultados con los iniciales y con los obtenidos de las aleaciones madre sin agregado de Mg.

En el desarrollo del prototipo de batería se logró construir un dispositivo capaz de utilizar electrodos de diferentes tamaños y estudiar algunas variables propias de un desarrollo comercial, como la presión de compactado entre electrodos y la presión de gases en el interior del recinto. Para extender la versatilidad del prototipo, se propone colocar un electrodo de referencia en su interior, permitiendo de esta manera medir el comportamiento de cada electrodo en forma independiente. Además se propone realizar las modificaciones necesarias que permitan caracterizar el sistema con electrodos similares a los comerciales, donde el contacto eléctrico se realiza a través de un alambre como colector de corriente, conectado a una hoja de metal expandido, sobre la cual se halla solidario por prensado el material activo en forma de polvo.

## Apéndice A. Carbón Activado

### Introducción

El nombre de carbón activado se aplica a una serie de carbones porosos preparados artificialmente para que exhiban un elevado grado de porosidad y una alta superficie interna. Estas características son las responsables de sus propiedades adsorbentes, que son utilizadas en aplicaciones tanto en fase gas como en fase líquida. El carbón activado es un adsorbente muy versátil, porque el tamaño y la distribución de sus poros en la estructura carbonosa pueden ser controlados para satisfacer las necesidades de la tecnología actual y futura. Más aún, las necesidades específicas de la industria pueden ser satisfechas mediante la posibilidad de preparar estos materiales con una gran variedad de formas físicas, tales como polvo de variadas granulometría, fibra, fieltro e incluso tela. Por otra parte, mediante la adecuada selección del precursor, el método de activación y control de las variables del proceso de fabricación, las propiedades adsorbentes del producto pueden ser adaptadas para satisfacer necesidades tan diversas como la purificación de aguas potables o el control de las emisiones de combustible en automóviles [119].

### Estructura y propiedades

Desde el punto de vista estructural, el carbón activado se puede definir como un material carbonoso poroso que ha sido preparado por reacción de un precursor carbonoso con gases, a veces con la adición de productos químicos (por ejemplo, ácido fosfórico, cloruro de cinc, hidróxido potásico, etcétera) durante y después de la carbonización, para aumentar la porosidad. La estructura está constituida por un conjunto irregular de capas de carbono, los espacios entre las cuales constituyen la porosidad. Este orden al azar de las capas y el entrecruzamiento entre ellas impiden el reordenamiento de la estructura para dar grafito, aun cuando se someta a tratamiento térmico hasta 3000°C. Es, precisamente, esta característica del carbón activado la que más contribuye a su propiedad más importante, la estructura porosa interna altamente desarrollada y, al mismo tiempo, accesible para los procesos de adsorción.

La superficie específica y las dimensiones de los poros dependen del precursor y de las condiciones de los procesos de carbonización y activación utilizados. Los tamaños de los poros van desde los más pequeños, llamados microporos (hasta 2,0 nm), hasta los mesoporos (de 2,0 a 50 nm) y macroporos (mayores de 50 nm). Hay que tener en cuenta que aunque la mayor parte de la adsorción tiene lugar en los microporos (responsables de más del 90% de la superficie específica), los mesoporos y los macroporos son extraordinariamente importantes en los carbones activados, porque son los que facilitan el acceso de las especies que se van a adsorber al interior de la partícula y a los microporos.

Sin embargo, las propiedades adsorbentes de un carbón activado no sólo están definidas por su estructura porosa, sino también por su naturaleza química. El carbón activado presenta en su estructura átomos de carbono con valencia insaturada y, además, grupos

funcionales (principalmente de oxígeno y nitrógeno) y componentes inorgánicos responsables de las cenizas, todos ellos con un efecto importante en los procesos de adsorción. Los grupos funcionales se forman durante el proceso de activación por interacción de los radicales libres de la superficie del carbón con átomos tales como oxígeno y nitrógeno, que pueden en parte provenir del precursor o de la atmósfera. Estos grupos funcionales hacen que la superficie del carbón se haga químicamente reactiva y esa es la razón por la que afectan las propiedades adsorbentes, especialmente para moléculas de cierto carácter polar. Así, el carbón activado puede ser considerado en principio como hidrófobo por su poca afinidad por el agua, lo que es muy importante en aplicaciones como la adsorción de gases en presencia de humedad, o de especies en disolución acuosa; pero la presencia de grupos funcionales en la superficie del carbón activado hace que puedan interaccionar con el agua, haciendo que la superficie sea más hidrófila. Más aún, la oxidación de un carbón, que es inherente a la fabricación del carbón activado, resulta en la formación de grupos de hidroxilo, carbonilo, carboxilo, etcétera, que le dan al carbón activado un carácter anfotérico, por lo que puede ser ácido o básico. Además de influir en la adsorción de muchas moléculas, los grupos superficiales de oxígeno contribuyen a la reactividad de los carbones activados hacia ciertos disolventes en aplicaciones como la recuperación de disolventes.

### Preparación

Los carbones activados comerciales son fabricados a partir de materiales orgánicos que son ricos en carbono, especialmente carbón mineral, madera, huesos y cáscaras de frutas, turba y breas. Los procesos de fabricación se pueden dividir en dos tipos: activación física (también llamada térmica) y activación química. La porosidad de los carbones preparados mediante activación física es el resultado de la gasificación del material carbonizado a temperaturas elevadas, mientras que la porosidad que se obtiene en activación química es generada por reacciones de deshidratación química, que tienen lugar a temperaturas mucho más bajas.

### Caracterización

La adsorción de gases y vapores es una de las técnicas más convenientes para la caracterización de la estructura porosa del carbón activado, puesto que al tratarse de un material no cristalino, la difracción de rayos X no puede utilizarse. La determinación de una isoterma de adsorción permite deducir no sólo la superficie específica, sino también información sobre la porosidad del carbón que es accesible a la molécula que se adsorbe. Para la determinación de la superficie específica se suele utilizar la conocida ecuación BET, aunque no sea estrictamente aplicable a sólidos microporosos, que suministra la llamada superficie aparente o equivalente.

El análisis de centenares de isotermas de adsorción de gases en muy diversos carbones activados, permitió deducir que una primera aproximación a la estructura microporosa de un carbón activado puede obtenerse a partir de las isotermas de adsorción de dos gases, nitrógeno a 77 K y dióxido de carbono a 273 K. Se pudo comprobar que la adsorción de dióxido de carbono permite determinar el volumen de microporos estrechos, mientras que la de nitrógeno suministra el volumen total de microporos. Además, la gran diferencia en la temperatura de adsorción se manifiesta en la cinética de adsorción más rápida para el dióxi-

do de carbono en poros estrechos, con dimensiones próximas a las de las dos moléculas.

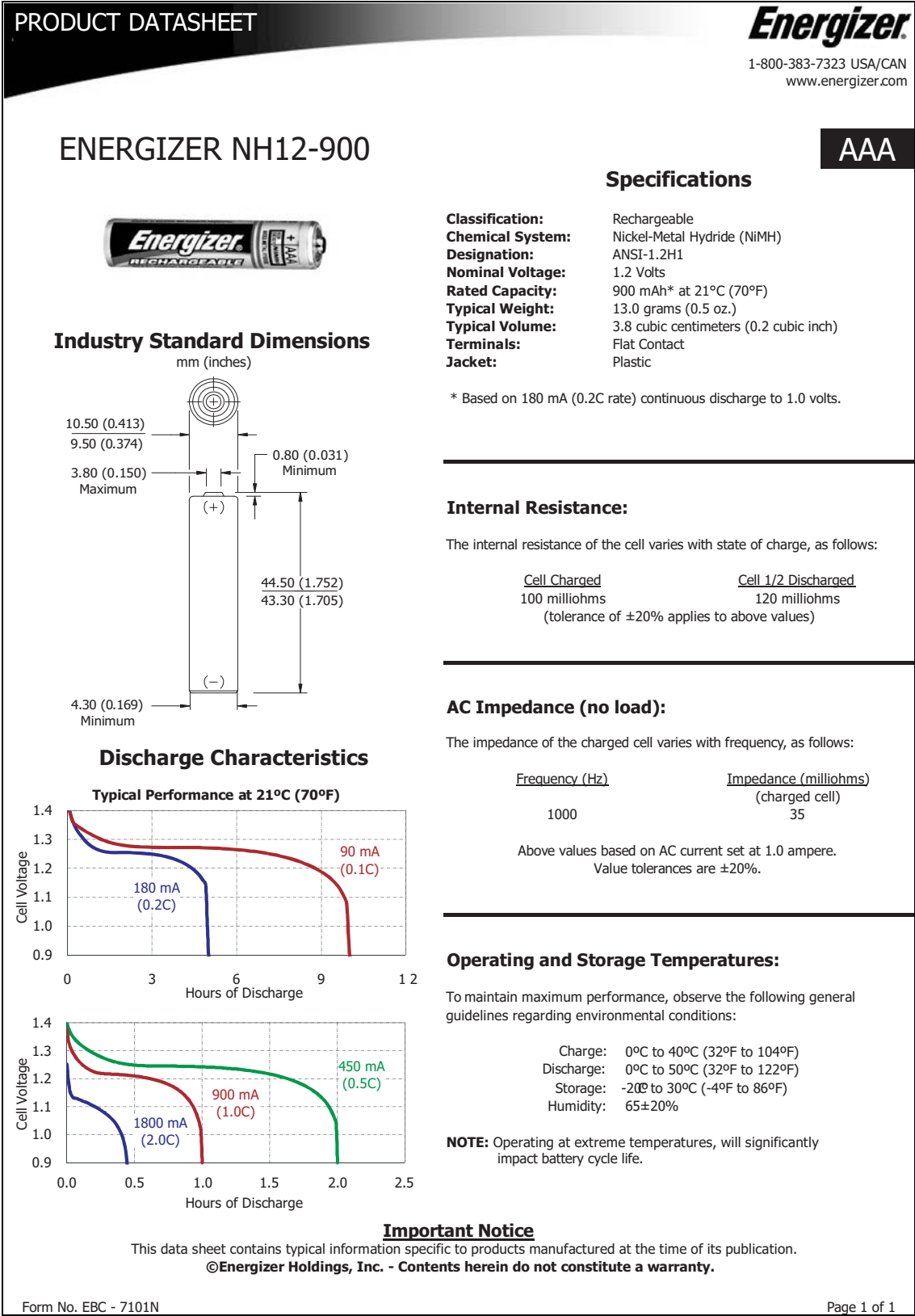
Otras técnicas que se están utilizando para el estudio de los grupos superficiales de oxígeno son: DRIFT (espectroscopia infrarroja con reflectancia difusa) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

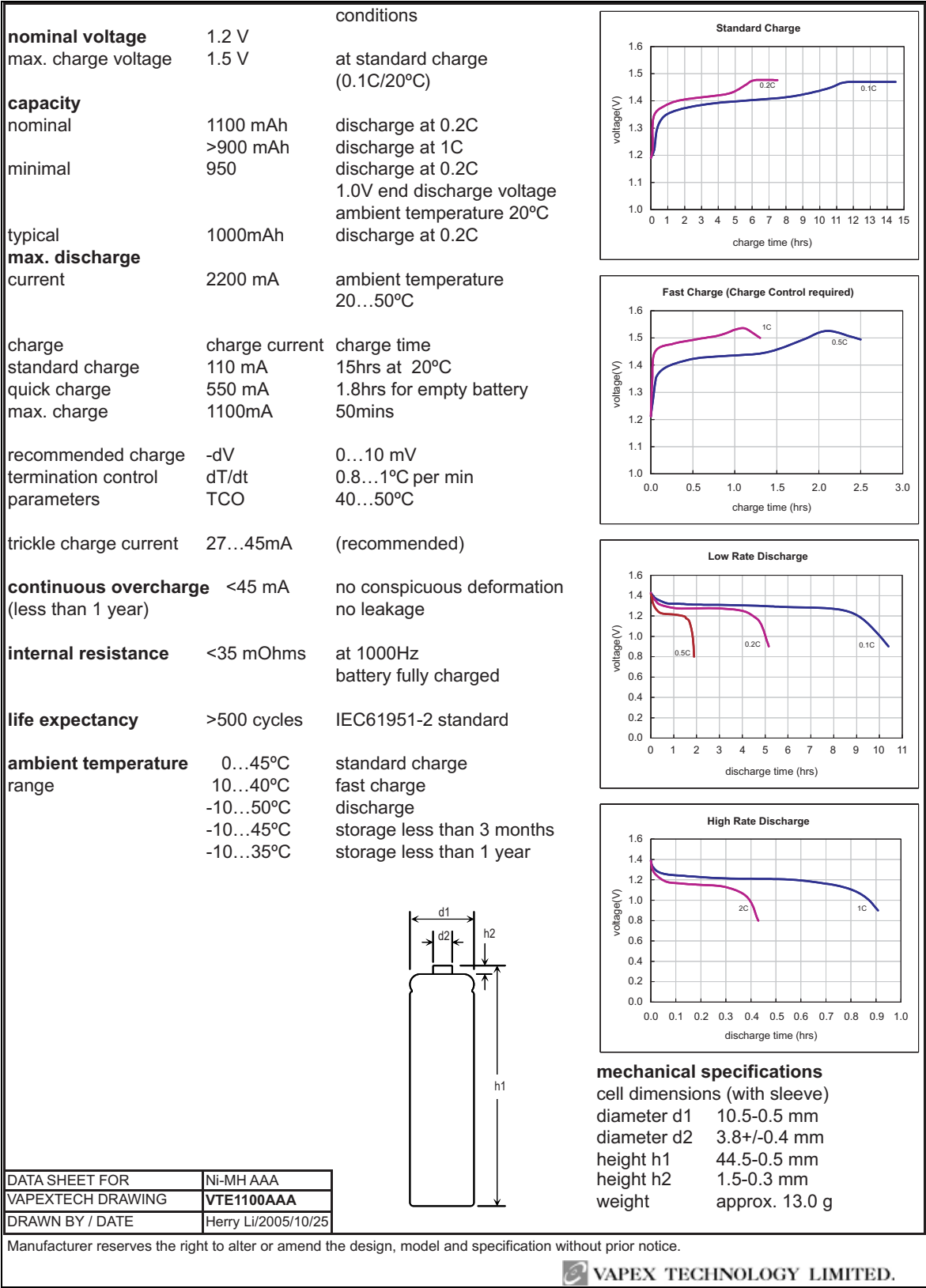
### **Aplicaciones**

La mayor parte del carbón es granular o conformado y las principales aplicaciones son: recuperación de disolventes, control de las emisiones de vapores de gasolina, control de gases industriales, separación de gases, eliminación de olores en depuradoras de aguas residuales, soporte de catalizadores, etc. Los carbones usados en aplicaciones en fase gas deben tener una microporosidad muy desarrollada para presentar una alta capacidad adsorbente frente a gases y vapores, con áreas superficiales superiores a 1000 m<sup>2</sup>/g. Además, estos carbones deben presentar una alta capacidad adsorbente por unidad de volumen, alta capacidad de retención en presencia de humedad, baja resistencia al flujo de gases y una fácil liberación de los compuestos adsorbidos durante la regeneración.



Apéndice B. Hoja de datos de baterías comerciales





## Apéndice C. Nomenclatura

AC: corriente alterna

AD: Auto-descarga

ADC: conversor analógico-digital

AH: antes de hidrurar

at%: porcentaje atómico

BN: nitruro de boro

C<sub>d</sub>: capacidad de descarga

C<sub>n</sub>: capacidad de descarga nominal

CE: contra-electrodo

CT: carbon teflonizado

DAC: conversor digital-analógico

DC: corriente continua

DH: después de hidrurar

E<sup>0</sup>: potencial estándar

E<sub>0</sub>: potencial a circuito abierto

E<sub>c</sub>: potencial de corte

EC: capacitores electroquímicos

EDLC: capacitores de doble capa eléctrica

EDS: espectroscopía de dispersión de energía

EM: espectroscopía mecánica

ER: electrodo de referencia

ET: electrodo de trabajo

FI: Fricción interna

I<sub>c</sub>: corriente de carga

I<sub>d</sub>: corriente de descarga

Lm: mezcla de tierras raras (mischmetal) rico en lantano

M<sub>e</sub>: módulo elástico

M<sup>\*</sup>: módulo de corte

NHE: electrodo normal de hidrógeno

o'ring: sello de goma

P1: 1er prototipo de batería

P2: 2do prototipo de batería

P3: 3er prototipo de batería

Pi: presión interior

Q<sup>-1</sup>: Fricción interna

RC<sub>d</sub>: Reducción de la C<sub>d</sub>

SC: Super capacitores

SEM: microscopía electrónica de barrido

SM: separador de fibra de vidrio en forma de tejido entrelazado

SOD: estado de descarga

SV1, SV2, SV3: separadores de fibra de vidrio en forma de velo

TC<sub>d</sub>: tasa de reducción de la C<sub>d</sub> por ciclo electroquímico

T<sub>c</sub>: tasa de carga

T<sub>d</sub>: tasa de descarga

t<sub>p</sub>: tamaño de partícula

W<sub>c</sub>: energía almacena en un capacitor

wt%: porcentaje en peso

XRD: difracción de rayos X

η: sobrepotencial

ω: frecuencia angular =  $2\pi f$

σ: en EM, tensión aplicada

ε: en EM, deformación

ε<sub>0</sub>: en EM, amplitud de deformación

q: constante dieléctrica de una solución

q<sub>0</sub>: permitividad del espacio libre

q<sub>r</sub>: constante dieléctrica relativa

## Referencias

- 1 T. R. Crompton, "Battery Reference Book" 3<sup>rd</sup> Edition, Newnes, 2000.
- 2 R. Kötz, M. Carlen. Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2483–2498.
- 3 D. Linden y Reddy T.B. "Handbook of batteries", 3<sup>rd</sup> Edition, McGraw-Hill, 2002.
- 4 A. J. Bard, L. R. Faulkner. "Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications", 2<sup>nd</sup> Edition, John Wiley & Sons, New York, 2001.
- 5 [http://www.panasonic.com/industrial/includes/pdf/Panasonic\\_NiMH\\_ChargeMethods.pdf](http://www.panasonic.com/industrial/includes/pdf/Panasonic_NiMH_ChargeMethods.pdf).
- 6 R.H. Milocco, B.E. Castro. State of charge estimation in Ni–MH rechargeable batteries. *J. of Power Sources* 194 (2009) 558–567.
- 7 F. Feng, M. Geng, D.O. Northwood. Electrochemical behaviour of intermetallic-based metal hydrides used in Ni/metal hydride (MH) batteries: a review. *International Journal of Hydrogen Energy* 26 (2001) 725–734.
- 8 <http://www.hardingenergy.com/pdfs/3 Nickel Metal Hydride.pdf>
- 9 W.K. Hu, M.M. Geng, X.P. Gao, T. Burchardt, Z.X. Gong, D. Noréus, N.K. Nakstad. Effect of long-term overcharge and operated temperature on performance of rechargeable NiMH cells. *J. of Power Sources* 159 (2006) 1478–1483.
- 10 [http://www.steatite.co.uk/batteries/pdf/NiMH\\_technical.pdf](http://www.steatite.co.uk/batteries/pdf/NiMH_technical.pdf).
- 11 H. A. Kiehne. "Battery technology handbook", 2<sup>nd</sup> edition, Expert Verlag, Breckerfeld, Germany, 2003.
- 12 M.M. Moorthi. Field experience with large Nickel Metal Hydride (NiMH) batteries in stationary applications. *IEEE 1-4244-0431* (2006) 112-118.
- 13 <http://www.mpoweruk.com/chemistries.htm>
- 14 <http://www.chemistryexplained.com/Di-Fa/Electrochemistry.htm>
- 15 N. Kuriyama, T. Sakai, H. Miyamura, H. Tanaka, H. Ishikawa, I. Uehara. Hydrogen storage alloys for nickel/metal-hydride battery. *Vacuum* 47 (1996) 889-892.
- 16 J.-G. Park, H.-Y. Jang, S.-C. Han, P. S. Lee, J.-Y. Lee. Hydrogen storage properties of TiMn<sub>2</sub>-based alloys for metal hydride heat pump. *Materials Science and Engineering A* 329–331 (2002) 351–355
- 17 M. Ben Moussa, M. Abdellaoui, C. Khaldi, H. Mathlouthi, J. Lamloumi, A. Percheron Guégan, Effect of substitution of Mm for La on the electrochemical properties of the LaNi<sub>3.55</sub>Mn<sub>0.4</sub>Al<sub>0.3</sub>Co<sub>0.75</sub> compound. *J. of Alloys and Compounds*, 399 (2005) 264–269.
- 18 M.V. Ananth, M. Raju, K. Manimaran, G. Balachandran, L.M. Nair. Influence of rare earth content on Mm-based AB<sub>5</sub> metal hydride alloys for Ni-MH batteries—An X-ray fluorescence study. *J. of Power Sources* 167 (2007) 228-233.
- 19 Y. Zhang, X. Dong, G. Wang, S. Guo, X. Wang. Effect of substituting Mm with La on the electrochemical performances of Co-free La<sub>x</sub>Mm<sub>1-x</sub>(NiMnSiAlFe)<sub>4.9</sub> (x = 0–1) electrode alloys prepared by casting and rapid quenching. *J. of Power Sources* 140 (2005) 381–387.

- 20 P. Zhang , X. Wei, Y. Liu, J. Zhu, Z. Zhang, T. Zhao. The microstructures and electrochemical properties of non-stoichiometric low-Co AB<sub>5</sub> alloys containing small amounts of Mg. *J. of Alloys and Compounds*, 399 (2005) 270–275.
- 21 F. Lichtenberg, U. Köhler, A. Fölzer, N.J.E. Adkins, A. Züttel. Development of AB<sub>5</sub> type hydrogen storage alloys with low Co content for rechargeable Ni–MH batteries with respect to electric vehicle applications. *J. of Alloys and Compounds*, 353–254 (1997) 570–573.
- 22 W. Hu, H. Lee, D. Kim, S. Jeon, J. Lee. Electrochemical behaviors of low-Co Mm-based alloys as MH electrodes. *J. Alloys Compd* 268 (1998) 261–265.
- 23 R. Tang, Z. Zhang, L. Liu, Y. Liu, J. Zhu, G. Yu. Study on a low-cobalt  $Ml_{0.8}Mg_{0.2}Ni_{3.2}Co_{0.3}Al_{0.3}$  alloy. *International J. of Hydrogen Energy* 29 (2004) 851–858.
- 24 C Seo, S. Choi, J. Choi, C. Park, P. S. Lee, J. Lee. Effect of Ti and Zr additions on the characteristics of AB<sub>5</sub>-type hydride electrode for Ni–MH secondary battery. *International Journal of Hydrogen Energy* 28 (2003) 317 – 327
- 25 C. Seo, S. Choi, J. Choi, C. Park, J. Lee. Effect of V and Zr on the electrochemical properties of La-based AB-type 5 metal hydride electrodes. *J. Alloys Compd.* 351 (2003) 255–263.
- 26 Y. Chai, W. Yin, Zhiying Li, X. Zhang, M. Zhao, Structure and electrochemical characteristics of  $Ti_{0.25-x}Zr_xV_{0.35}Cr_{0.1}Ni_{0.3}$  ( $x=0.05-0.15$ ) alloys. *Intermetallics* 13 (2005) 1141–1145
- 27 K. Ramya, N. Rajalakshmi, P. Sridhar, B. Sivasankar. Electrochemical studies on the effect of nickel substitution in TiMn<sub>2</sub>alloys *J. Alloys Compd* 352 (2003) 315–324
- 28 M. Kandavel, S. Ramaprabhu. Hydriding properties of Ti-substituted non-stoichiometric AB<sub>2</sub> alloys. *J. Alloys Compd* 381 (2004) 140–150.
- 29 B. Knosp, L. Vallet, Ph. Blanchard. Performance of an AB<sub>2</sub> alloy in sealed Ni–MH batteries for electric vehicles: quantification of corrosion rate and consequences on the battery performance. *J. Alloys Compounds* 293–295 (1999) 770–774
- 30 A. R. dos Santos, R. C. Ambrosio, E. A. Edson, A. Ticianelli. Electrochemical and structural studies on nonstoichiometric AB<sub>2</sub>-type metal hydride alloys. *International Journal of Hydrogen Energy* 29 (2004) 1253–1261.
- 31 K. Young, T. Ouchi, M.A. Fetcenko. Roles of Ni, Cr, Mn, Sn, Co, and Al in C14 Laves phase alloys for NiMH battery application. *J. Alloys Compd* 476, 1–2 (2009) 774–781.
- 32 M.A. Fetcenko, S.R. Ovshinsky, B. Reichman, K. Young, C. Fierro, J. Koch, A. Zallen, W. Mays, T. Ouchi. Recent advances in NiMH battery technology. *J. Power Sources* 165 (2007) 544–551.
- 33 T.-K. Ying, X.-P. Gao, W.-K. Hu, F. Wu, D. Noréus. Studies on rechargeable NiMH batteries. *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 525–530.
- 34 R. Tang, Z. Zhang, L. Liu, Y. Liu, J. Zhu, G. Yu. Study on a low-cobalt  $Ml_{0.8}Mg_{0.2}Ni_{3.2}Co_{0.3}Al_{0.3}$  alloy. *International Journal of Hydrogen Energy* 29 (2004) 851 – 858
- 35 F. Zhang, Y. Luo, J. Chen, R. Yan, L. Kang, J. Chen. Effect of annealing treatment on structure and electrochemical properties of  $La_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{2.5}Co_{0.5}$  alloy electrodes. *J. Po-*

- wer Sources 150 (2005) 247–254.
- 36 F. Li, K. Young, T. Ouchi, M.A. Fetcenko. Annealing effects on structural and electrochemical properties of  $(\text{LaPrNdZr})_{0.83}\text{Mg}_{0.17}(\text{NiCoAlMn})_{3.3}$  alloy. *J. Alloys Compd*, 471 (2009) 371–377.
  - 37 A. Ebrahimi-Purkani, S.F. Kashani-Bozorg. Nanocrystalline  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ -based powders produced by high-energy ball milling and subsequent annealing. *J. Alloys Compd* 456 (2008) 211–215.
  - 38 Y.H. Zhang, X.P. Dong, G.Q. Wang, S.H. Guo, J.Y. Ren, X.L. Wang. Effects of rapid quenching on microstructures and electrochemical properties of  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.55}\text{Co}_{0.45}\text{B}_x$  ( $x=0-0.2$ ) hydrogen storage alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 16 (2006) 800–807.
  - 39 F.S. Wei, Y.Q. Lei, L.X. Chen, G.L. Lü, Q.D. Wang. Influence of rapid quenching on the microstructure and electrochemical properties of Co-free  $\text{LaNi}_{4.92}\text{Sn}_{0.33}$  hydrogen storage electrode alloy. *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 2935–2942.
  - 40 J.J. Reilly, G.D. Adzic, J.R. Johnson, T. Vogt, S. Mukerjee, J. McBreen. The correlation between composition and electrochemical properties of metal hydride electrodes. *J. Alloys Compd* 293–295 (1999) 569–582
  - 41 C. Suryanarayana. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science* 46, (2001) 1–184.
  - 42 <http://www.sdm.buffalo.edu/scic/sem-eds.html>
  - 43 <http://www.vcbio.science.ru.nl/en/fesem/eds/>
  - 44 <http://www.science.smith.edu/departments/SEM/Manual99.pdf>
  - 45 B. D. Cullity. “Elements of x-ray diffraction”, 2<sup>nd</sup> Edition, Addison-Wesley, 1978.
  - 46 <http://epswww.unm.edu/xrd/xrdbasics.pdf>
  - 47 K. Petrov, A. Rostami, A. Visintin, S. Srinivasan. Optimization of Composition and Structure of Metal-Hydride Electrodes. *J. Electrochem Soc.* 141 (1994) 1747.
  - 48 J.E. Thomas, B.E. Castro, S. Real, A. Visintin. Behavior prediction of metal hydride electrodes in operation used in alkaline batteries. *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 3475–3479.
  - 49 F.C. Ruiz. Almacenamiento electroquímico de energía en aleaciones formadoras de hidruro. Tesis Doctoral, 2009.
  - 50 A.S. Nowick, B.S. Berry. Anelastic relaxation in crystalline solids. Academic Press. New York, 1972.
  - 51 G. D’Anna, Sc.D. Thesis No. 980, EPFL, Institut Polytechnique de Lausanne, Switzerland, 1991.
  - 52 L. O. Valøen. Metal Hydrides for Rechargeable Batteries. Tesis Doctoral, 2000.
  - 53 K. Asano, Y. Hashimoto, T. Iida, M. Kondo, Y. Iijima. Hydrogen diffusion by substitution of aluminum and cobalt for a part of nickel in  $\text{LaNi}_5\text{-H}$  alloy. *J. Alloys Compd.* 395 (2005) 201–208.

- 54 S. Pyun, J. Han, T. Yang. Performance evaluation of  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  and  $\text{LaNi}_5$  electrodes used as anodes in nickel/metal hydride secondary batteries by analysis of current transient. *J. Power Sources* 65 (1997) 9-13.
- 55 F. Feng, D.O. Northwood. Effect of surface modification on the performance of negative electrodes in Ni/MH batteries. *International Journal of Hydrogen Energy* 29 (2004) 955–960.
- 56 D.Y. Yan, S. Suda. Electrochemical characteristics of  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  alloy activated by alkaline solution containing hydrazine. *J. of Alloys and Compounds* 223 (1995) 28-31.
- 57 J. Liu, Y. Yang, P. Yu, Y. Li, H. Shao. Electrochemical characterization of  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$  ( $x = 0.1-0.5$ ) in the absence of additives. *J. of Power Sources* 161 (2006) 1435–1442.
- 58 A. Merzouki, C. Cachet-Vivier, V. Vivier, J.-Y. Nédélec, L.T. Yu, N. Haddaoui, J.-M. Joubert, A. Percheron-Guégan. Microelectrochemistry study of metal-hydride battery materials. Cycling behavior of  $\text{LaNi}_{3.55}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.75}$  compared with  $\text{LaNi}_5$  and its mono-substituted derivatives. *J. of Power Sources* 109 (2002) 281–286
- 59 M. Latroche, J. Rodríguez-Carvajal, A. Percheron-Guégan, F. Bourée-Vigneron. Structural studies of  $\text{LaNi}_4\text{CoD}_{6.11}$  and  $\text{LaNi}_{3.55}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.75}\text{D}_{5.57}$  by means of neutron powder diffraction. *J of Alloys and Compd* 218 (1995) 64-72.
- 60 A. Furrer, P. Fischer, W. Hilg, L. Schlapbach. Hydrides for Energy Storage. *Proceedings of the International Symposium on Hydrides for Energy Storage*, Geilo, 1977, A. F. Andresen and A. J. Maeland, Eds., Pergamon Press, Elmsford, NY, and Oxford, 1978, p73
- 61 H. Nowotny. Intermetallische Verbindungen vom Flussspatttyp. *Z. Metallkd.* 34 (1942) 237–241.
- 62 D.J. Chakrabarti, D.E. Laughlin, S.W. Chen, Y.A. Chang. *Binary Alloy Phase Diagrams*. ASM International, Materials Park, OH (1991) 1442–1446.
- 63 Y.Y. Pan, P. Nash. *Binary Alloy Phase Diagrams*. ASM International, Materials Park, OH (1991) 2046–2048.
- 64 J. G. Willems, K. H. J. Buschow. From permanent magnets to rechargeable hydride electrodes. *Journal of the Less Common Metals* 129 (1987) 13-30
- 65 M. B. Dutt, S. K. Sen, A. K. Barua. The diffusion of nickel into copper and copper - nickel alloys. *Phys. Stat. Sol. (a)* 56 (1979) 149-155.
- 66 P. Heitjans, J. Karger, "Diffusion in condensed matter: Methods, Materials, Models," 2<sup>nd</sup> Edition, Birkhauser, 2005.
- 67 [http://www.timedomaincvd.com/CVD\\_Fundamentals/xprt/intro\\_diffusion.html](http://www.timedomaincvd.com/CVD_Fundamentals/xprt/intro_diffusion.html)
- 68 J. Liu, F. Ma, Y. Zhuang, F. Jiao, J. Yan. The isothermal section of the phase diagram of the La–Ni–Cu ternary system at 673 K. *J. Alloys Compd.* 386 (2005) 174-176.
- 69 C. Bonjour. Effets des impuretes substitutionnelles sur le spectre des pics de Bordoni de l'or ecroui. Tesis Doctoral, 1977.
- 70 R. Schaller, G. Fantozzi, G. Gremaud (Eds), *Mechanical spectroscopy Q<sup>-1</sup> 2001*, Trans Tech Publications LTD, Switzerland, 2001, Chapters 1, 3.
- 71 T. Ozaki, H-B. Yang, T. Iwaki, S. Tanase, T. Sakai, H. Fukunaga, N. Matsumoto, Y.



- Katayama, T. Tanaka, T. Kishimoto, M. Kuzuhara. Development of Mg-containing MmNi<sub>5</sub>-based alloys for low-cost and high-power Ni-MH battery. *J. of Alloys and Compounds*, 408–412 (2006) 294–300.
- 72 N. Aldea, E. Indrea, G. Borodi, Referente pattern 00-042-1191. *Inorganic Alloy, metal or intermetallic Common Phase* 34 (1989) 337.
  - 73 C. Iwakura, T. Oura, H. Inoue, M. Matsuoka. Effects of substitution with foreign metals on the crystallographic, thermodynamic and electrochemical properties of AB<sub>5</sub>-type hydrogen storage alloys. *Electrochimica Acta*, 41 (1996) 117–121.
  - 74 J. Chen, S. X. Dou, H. K. Liu. Effect of partial substitution of La with Ce, Pr and Nd on the properties of LaNi<sub>5</sub>-based alloy electrodes. *J. of Power Sources*, 63 (1996) 267–270.
  - 75 J. J. Reilly, G. D. Adzic, J. R. Johnson, T. Vogt, S. Mukerjee, J. McBreen. The correlation between composition and electrochemical properties of metal hydride electrodes. *J. Alloys Compd* 293-295 (1999) 569-582.
  - 76 D. Linden. *Handbook of batteries*. 2<sup>nd</sup> Edition, McGraw-Hill, New York, 1995, p. 32.4.
  - 77 P.H.L. Notten, R.E.F. Einerhand, J.L.C. Daams. On the nature of the electrochemical cycling stability of non-stoichiometric LaNi<sub>5</sub>-based hydride-forming compounds Part I. crystallography and electrochemistry. *J. Alloys Compd* 210 (1994) 221-232.
  - 78 C. Rongeat, L. Roué Effect of particle size on the electrode performance of MgNi hydrogen storage alloy. *J. Power Sources* 132 (2004) 302–308
  - 79 A. Zuttel, D. Chartouni, K. Gross, P. Spartz, M. Bächler, F. Lichtenberg, A. Fölzer, N.J.E. Adkins. Relationship between composition, volume expansion and cyclic stability of AB<sub>5</sub>-type metalhydride electrodes. *J. Alloys Comp.* 253-254 (1997) 626-628.
  - 80 M. Ayari, V. Paul-Boncour, J. Lamloumi, H. Mathlouthi, A. Percheron-Guégan. Study of the structural, thermodynamic and electrochemical properties of La-Ni<sub>3.55</sub>Mn<sub>0.4</sub>Al<sub>0.3</sub>(Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>0.75</sub> ( $0 \leq x \leq 1$ ) compounds used as negative electrode in Ni-MH batteries. *J. Alloys Comp.* 420 (2006) 251-255.
  - 81 C. Li, F. Wang, W. Cheng, W. Li, W. Zhao. The influence of high-rate quenching on the cycle stability and the structure of the AB<sub>5</sub>-type hydrogen storage alloys with different Co content. *J. Alloys Comp.* 315 (2001) 218-223.
  - 82 M. Li, S.M. Han, Y. Li, W. Guan, L.R. Mao, L.Hu. Study on the phase structure and electrochemical properties of RE<sub>0.93</sub>Mg<sub>0.07</sub>Ni<sub>2.96</sub>Co<sub>0.60</sub>Mn<sub>0.37</sub>Al<sub>0.17</sub> hydrogen storage alloy. *Electrochimica Acta* 51 (2006) 5926-5931.
  - 83 Y. Liu, H. Pan, M. Gao, R. Li, Y. Lei. Effect of Co content on the structural and electrochemical properties of the La<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>Ni<sub>3.4-x</sub>Mn<sub>0.1</sub>Co<sub>x</sub> hydride alloys: II. Electrochemical properties. *J. Alloys Comp.* **376** (2004) 304-313.
  - 84 Y. Liu, H. Pan, M. Gao, Y. Zhu, Y. Lei, Q. Wang. The electrochemical performance of a La-Mg-Ni-Co-Mn metal hydride electrode alloy in the temperature range of -20 to 30 °C. *Electrochimica Acta* 49 (2004) 545-555.
  - 85 D. Linden, T.B. Reddy. *Handbook of batteries*. 3<sup>rd</sup> Edition, McGraw-Hill, New York, 2002, p. 30.9.
  - 86 E. Frackowiak, F. Béguin. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in

- Capacitors. Review. Carbon 39 (2001) 937–50
- 87 BE. Conway. Electrochemical supercapacitors – scientific fundamentals and technological applications, New York: Kluwer Academic/Plenum, 1999.
  - 88 BE. Conway. Transition from ‘supercapacitor’ to ‘battery’ behavior in electrochemical energy storage. J Electrochem Soc. 138 (1991) 1539–1548.
  - 89 S. Sarangapani, BV. Tilak, CP. Chen. Review – materials for electrochemical capacitors. J Electrochem Soc. 143 (1996) 3791–3799.
  - 90 K. Jurewicz, E. Frackowiak. Carbon fibers for electrochemical capacitors. Extended abstracts, 50th ISE Meeting, Pavia (Italy), 1999, p. 924.
  - 91 K. Jurewicz, E. Frackowiak. Modified carbon materials for electrochemical capacitors. Mol Phys Reports 27 (2000) 36–43.
  - 92 MD. Ingram, AJ. Pappin, F. Delalande, D. Poupard, G. Terzulli. Development of electrochemical capacitors incorporating processable polymer gel electrolytes. Electrochim Acta 43 (1998) 1601.
  - 93 I. Tanahashi, A. Yoshida, A. Nishino. Comparison of the electrochemical properties of electric double-layer capacitors with an aqueous electrolyte and with a nonaqueous electrolyte. Bull Chem Soc Jpn 63 (1990) 3611–3614.
  - 94 H. Shi. Activated carbons and double layer capacitance. Electrochim Acta 41 (1996) 1633–1639.
  - 95 D. Qu, H. Shi. Studies of activated carbons used in double layer capacitors. J. Power Sourc 74 (1998) 99–107.
  - 96 H. Shi. Porous activated carbons and electric double layer capacitance. Extended abstracts. Carbon '97 PennState (USA), 1997, pp. 826–7.
  - 97 MF. Rose, SA. Merryman, WT. Owens. Chemical double layer capacitor technology for space applications. Extended abstracts, 33rd Aerospace Sciences Meeting and Exhibit Reno (NV USA), 1995, pp. 1–8.
  - 98 MF Rose, C Johnson, T Owens, B. Stephens. Limiting factors for carbon based chemical double-layer capacitance. J Power Sourc 47 (1994) 303.
  - 99 I. Tanahashi, A. Yoshida, A. Nishino. Activated carbon fiber sheets as polarizable electrodes of electric double layer capacitors. Carbon 28 (1990) 477–482.
  - 100 I. Tanahashi, A. Yoshida, A. Nishino. Electrochemical characterization of activated carbon-fiber cloth polarizable electrodes for electric double-layer capacitors. J Electrochem Soc 137 (1990) 3052–3757.
  - 101 MJB Evans, E. Halliop. Porous carbon electrodes for electrical double layer capacitors. Extended abstracts, Eurocarbon '98, Strasbourg (France). 11 (1998) 803–804.
  - 102 L. Bonnefoi, P. Simon, JF. Fauvarque, C. Sarrazin, JF. Sarrau, P. Lailler. Multi electrode prismatic power prototype carbon/carbon supercapacitors. J Power Sourc 83 (1999) 162–169.
  - 103 L. Bonnefoi, P. Simon, JF. Fauvarque, C. Sarrazin, A. Dugast. Electrode optimisation for carbon power supercapacitors. J Power Sources 79 (1999) 37–42.

- 104 L. Bonnefoi, P. Simon, JF. Fauvarque, C. Sarrazin, IF. Sarrau, A. Dugast. Electrode compositions for carbon power supercapacitors. *J Power Sources* 80 (1999) 149–155.
- 105 Y. Kibi, T. Saito, M. Kurata, J. Tabuchi, A. Ochi. Fabrication of high-power electric double-layer capacitors. *J Power Sourc* 60 (1996) 219–224.
- 106 P. Webb, C. Orr. *Analytical Methods in Fine Particle Technology*. Micromeritics Instrument Corporation. 1997.
- 107 J. N. Barisci, G. G. Wallace, R. H. Baughman. Electrochemical Characterization of Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 488 (2000) 92–98
- 108 K. Kinoshita, J.A.S. Bett. Potentiodynamic analysis of surface oxides on carbon blacks. *Carbon* 11 (1973) 403–411.
- 109 R.L. McCreery. A.J. Bard (Ed.), *Electroanalytical Chemistry*, vol. 17, Marcel Dekker, New York, 1990, p. 221.
- 110 G. Che, B. Lakshmi, E. Fisher and C. Martin, Carbon nanotubule membranes for electrochemical energy storage and production, *Nature* 393 (1998) 346.
- 111 K. Jurewicz, E. Frackowiak, F. Béguin. Electrochemical storage of hydrogen in activated carbons. *Fuel Processing Technology* 77–78 (2002) 415– 21.
- 112 M.D. Becker, G. Garaventta, D. Barsellini, S.G. Real, E.B. Castro y A. Visintin. Construcción de electrodos de níquel para baterías Ni-H<sub>2</sub> de uso espacial. *Anales XV Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica*, Tandil, 2007, p. 89.
- 113 <http://composite.about.com/library/glossary/g/bldef-g2440.htm>.
- 114 C. Cha, J. Yu, J. Zhang. Comparative experimental study of gas evolution and gas consumption reactions in sealed Ni-Cd and Ni-MH cells. *J. Power Sources* 129 (2004) 347–357.
- 115 J. Zhang, J. Yu, C. Cha, H. Yang. The effects of pulse charging on inner pressure and cycling characteristics of sealed Ni/MH batteries. *J. Power Sources* 136 (2004) 180–185.
- 116 J. Shi, F. Wu, D. Hu, S. Chen, L. Mao, G. Wang. The influence of hydrogen intercalation on inner pressuer of Ni/MH battery during fast charge. *J. Power Sources* 161 (2006) 692–701.
- 117 <http://data.energizer.com/PDFs/nh12-900.pdf>
- 118 <http://www.vapextech.com.hk/pdf/aaa/oter/VTE1100AAA Specification.pdf>
- 119 F. Rodríguez Reinoso. Carbón activado: estructura, preparación y aplicaciones. <http://www.ua.es/grupo/lma/web%20cyted/publicaciones/cyted%20librotallerV/II.3%20Rodriguez%20Reinoso.pdf>

**Publicaciones y presentaciones en congresos****Publicaciones en revistas internacionales con referato**

- E.B. Castro, D.J. Cuscueta, R.H. Milocco, A.A. Ghilarducci, H.R. Salva. "An EIS based study of a Ni-MH Battery Prototype. Modeling and Identification Analysis" Int. J. Hydrogen Energy. En prensa.
- D.J. Cuscueta, A.A. Ghilarducci, H.R. Salva, R.H. Milocco, E.B. Castro. "The negative electrode development for a Ni-MH battery prototype" PhysicaB: Condensed Matter. 404 (2009) 2848-2850.
- D.J. Cuscueta, H.R. Salva, A.A. Ghilarducci, F.C. Ruiz. "Hydrogen related peaks in Cu-LaNi<sub>4,7</sub>Al<sub>0,3</sub>" Mater. Sci. Eng. A. 521-522 (2009) 163-166.
- D. J. Cuscueta, M. Melnichuk, H.A. Peretti, H.R. Salva, A.A. Ghilarducci. Magnesium influence in the electrochemical properties of La-Ni base alloy for Ni-MH batteries. Int. J. Hydrogen Energy 33 (2008) 3566-3570.
- D. J. Cuscueta, A. A. Ghilarducci, H. R. Salva, H.A. Peretti. Low cobalt content alloy for Ni-MH battery electrodes. J. New Mater. Electrochem. Systems 10 (2007) 213-216.

**Presentaciones en congresos internacionales con referato**

- D.J. Cuscueta, R.H. Milocco, E.B. Castro, A.A. Ghilarducci, H.R. Salva. Análisis del comportamiento dinámico de una batería de Ni-MH. Modelado e identificación paramétrica. Hyfusen - 2009. 3er Congreso Nacional y 2do Congreso Iberoamericano de Hidrógeno Y Fuentes Sustentables de Energía. San Juan, Argentina, 8-12 de Junio de 2009.
- D.J. Cuscueta, A.A. Ghilarducci, H.R. Salva. Optimización de diseño en prototipo de batería de Ni-MH. Hyfusen - 2009. 3er Congreso Nacional y 2do Congreso Iberoamericano de Hidrógeno Y Fuentes Sustentables de Energía. San Juan, Argentina, 8-12 de Junio de 2009.
- D.J. Cuscueta, A.A. Ghilarducci, H.R. Salva, R.H. Milocco, E.B. Castro. The negative electrode development for a Ni-MH battery prototype. IFCM2008. At the Frontiers of Condensed Matter IV: Current trenes and novel materials". Buenos Aires, Argentina, 9-12 de diciembre de 2008.
- D.J. Cuscueta, H.R. Salva, A.A. Ghilarducci, F.C. Ruiz. Hydrogen related peaks in Cu-LaNi<sub>4,7</sub>Al<sub>0,3</sub>. ICIFMS-15. 15th International Conference on Internal Friction and Mechanical Spectroscopy. Perugia, Italy, 20-25 de junio de 2008.
- S. Rojas, D.J. Cuscueta, R.H. Milocco, E.B. Castro, A. Visintin, A.A. Ghilarducci, H.R. Salva. Model validation of Ni-MH batteries under constant discharge current. ISE 2008. 6th Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry. Foz do Iguaçu, Brazil. 16-19 de marzo de 2008. Poster S2-P-015.
- D.J. Cuscueta, M. Melnichuk, A.A. Ghilarducci, H.A. Peretti, H.R. Salva. Influencia del Mg en las propiedades electroquímicas de la aleación base La-Ni para baterías de Ni-MH. HYFUSEN - 2007. 2do Congreso Nacional y 1er Congreso Iberoamericano de Hidrógeno y Fuentes Sustentables de Energía. Posadas, Misiones, Argentina. 11-15 de junio de 2007. Editado en CD. ISBN: 978-987-1323-05-0.
- D.J. Cuscueta, A.A. Ghilarducci, H.R. Salva, H.A. Peretti, A. Visintin. Aleación con bajo cobalto para electrodos negativos de baterías de Ni-MH. CONAMET/SAM - 2006. 6º Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales. Santiago de Chile, Chile. 28 de no-

viembre – 1º de diciembre de 2006.

- D.J. Cuscueta, A.A. Ghilarducci, H.R. Salva, H.A. Peretti. Low cobalt content alloy for Ni-MH battery electrodes. NEW MATERIALS. 6th International Symposium on New Materials for Electrochemical Systems. Montreal, Canada. 9-12 de Julio de 2006. Editado en CD. ISBN: 978-2-553-01-398-0
- D.J. Cuscueta, F. Ruiz, A.A. Ghilarducci. H.R. Salva, H.A. Peretti. Characterization of a hydride forming composite containing La, Ni, Cu and Al. COMAT. 3rd International Conference On Science And Technology Of Composite Materials. Buenos Aires, Argentina. 11-14 de diciembre de 2005. Editado en CD. ISBN: 987-544-162-7.

#### **Presentaciones en congresos nacionales con referato**

- H.R. Salva, D.J. Cuscueta, A.A. Ghilarducci. Fricción interna de  $\text{LaNi}_5$  en esponja de Ni, dopado con hidrógeno gaseoso “in-situ”. SAM/CONAMET. 9º Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales. Buenos Aires. 19-23 de octubre de 2009. Editado en CD. ISBN: 978-987-1323-13-5.
- D.J. Cuscueta, J.E. Thomas, R.H. Milocco, E.B. Castro. Influencia del estado de carga sobre la respuesta dinámica de una batería de Ni/hidruro metálico. XVI Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica. Salta, Argentina. 18-21 de Mayo de 2009. Editado en CD. ISBN: 978-987-633-025-1.
- D. J. Cuscueta, A. A. Ghilarducci, H. R. Salva. Efecto de la presión entre electrodos en prototipo de batería de Ni-MH. SAM Jóvenes. 2º Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales. Posadas, Misiones. 16-17 de Octubre de 2008. Editado en CD. ISBN: 978-987-24687-1-2.
- D. J. Cuscueta, A. A. Ghilarducci, H. R. Salva, A. Visintin, H. A. Peretti. Diseño y armado de prototipo de batería de Ni-MH. SAM/CONAMET. 7º Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales. San Nicolás. 4-7 de septiembre de 2007. Editado en CD. ISBN: 978-950-42-0094-9
- D. J. Cuscueta, F. Ruiz, A. A. Ghilarducci. H. R. Salva, H.A. Peretti. Caracterización de la aleación formadora de hidruros  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  mediante fricción interna. SAM/CONAMET. 5º Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales. Mar del Plata. 18-21 de octubre de 2005. Editado en CD. ISBN: 987-22443-0-8.

#### **Presentaciones en congresos/jornadas sin referato**

- A. A. Ghilarducci, D. J. Cuscueta, H. R. Salva, H. R. Peretti. Materiales para uso de hidrógeno como vector de energía. XX Jornadas de Investigación y II Jornadas de Postgrado de la Universidad Nacional de Cuyo. Mendoza. 12 al 14 de Septiembre de 2006.

#### **Participación en congresos**

- SIBAE. XVII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica. La Plata. 3-7 de abril de 2006.
- HYFUSEN. 1er Congreso Nacional de Hidrógeno y Fuentes Sustentables de Energía. San Carlos de Bariloche. 8-10 de junio de 2005.

#### **Participación en proyectos de investigación científica o desarrollo tecnológico**

- Materiales metálicos y nanoestructurados para almacenamiento de hidrógeno en forma de hidruros. Código: PICT-2007-02164. Institución acreditadora: ANPCYT. Director:

Ing. Hugo Corso. 2008-2011.

- Sistemas de almacenamiento y conversión de energía basados en hidrógeno. Código: PICT-2006-00656. Institución acreditadora: ANPCYT. Director: Dr. Arnaldo Visintin. 2008-2011.
- Desarrollo de nuevos materiales de interés tecnológico. Código: 06/C245. Institución acreditadora: Universidad Nacional de Cuyo. Director: Dra. Ada Ghilarducci. 2007-2009.
- Adecuación de materiales y dispositivos para la explotación del portador de energía hidrógeno. Código: 06/C260. Institución acreditadora: Universidad Nacional de Cuyo. Director: Dr. Hernán A. Peretti. 2007-2009.
- Transformaciones y estabilidades de fases, y sus propiedades mecánicas en materiales avanzados. Código: PIP5657. Institución acreditadora: CONICET. Director: Dr. Francisco Lovey. 2006-2009.
- Desarrollo de nuevos materiales. Código: 06/C191. Institución acreditadora: Universidad Nacional de Cuyo. Director: Dra. Ada Ghilarducci. 2005-2007.
- Almacenamiento de energía por hidrógeno y electrocatálisis. Código: PICTR188. Institución acreditadora: ANPCYT. Director: Dr. Hernán Peretti. 2004-2008.